Tome 53 N° 4 Avril 1956

Revue mensuelle

JOURNAL
DE
CHIMIE PHYSIQUE
ET DE
PHYSICO-CHIMIE BIOLOGIQUE

FONDÉ PAR Philippe A. GUYE
Directeur : René AUDUBERT
Rédacteur en chef : Georges KERSAINT

Secrétaire pour la Belgique :
J. TIMMERMANS
35, avenue Émile Van Becelaere
BOISTFORT-LES-BRUXELLES

Secrétaire pour la France :
G. EMSCHWILLER
10, rue Vauquelin
PARIS (V^e^)

Secrétaire pour la Suisse :
E. BRINER
École de Chimie
GENEVE

SOMMAIRE

PUBLICATION DE LA
SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE
Direction, Administration
École Nationale Supérieure de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris
Revue publiée avec le concours du Centre National de la Recherche Scientifique

JOURNAL DE CHIMIE PHYSIQUE

Publications mensuelles (10 livraisons par an).

Directeur : René AUDUBERT
Rédacteur en chef : Georges KERSAINT

Comité de Patronage.

MM. AUDUBERT (Paris). — BAUER (Paris). — BOISSONNAS (Neufchâtel). — BRINER (Genève). — CHAMPETIER (Paris). — DE BROGLIE (Paris). — DELÉPINE (Paris). — DONY-HÉNAULT (Bruxelles). — D'OR (Liège). — DUCLAUX (Paris). — JAQUEROD (Neufchâtel). — F. JOLIOT (Paris). — KUHN (Bâle). — LAFFITTE (Paris). — LETORT (Nancy). — MUND (Louvain). — NOYES (Rochester). — F. PERRIN (Paris). — PRETTRE (Lyon). — PRIGOGINE (Bruxelles). — SADRON (Strasbourg). — TIMMERMANS (Bruxelles). — WURMSER (Paris).

Comité de Rédaction.

MM. ABRIBAT. — ARDITTI. — BENARD. — BENOIT. — BONNEMAY. — DODE. — GUERON. — HAISSINSKY. — JOLY. — MAGAT. — MATHIEU J. P. — Mme PULMANN. — Mlle QUINTIN. — M. TONNELAT.

PRIX DE L'ABONNEMENT 1956

(Frais d'envoi compris).

France	4.000 francs
Étranger	5.000 francs

Pour les membres de la Société de Chimie Physique

(Cotisation et frais d'envoi compris).

France	3.000 francs
Étranger	4.000 francs

Librairies :

Les abonnements pris par les librairies ne sont acceptés qu'aux prix de Frs : 4.000 pour la France et Frs : 5.000 pour l'Étranger.

Rédaction :

M. G. KERSAINT, Laboratoire de Chimie du Museum National d'Histoire Naturelle, 63, rue de Buffon, Paris, 5e, Tel. : GOBelins 32-64.

Réglements :

A l'ordre du Trésorier de la Société de Chimie Physique, Ecole Nationale Supérieure de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e. Comptes chèques postaux, Paris, N° 61-31.

Agent exclusif pour les U. S. A. et le Canada :

STECHERT-HAFNER Inc., 31 East 10th Street, New-York 3. N. Y.

SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

(Fondée en 1908)

Admission. — Pour être membre de la Société, il suffit d'être présenté par deux membres. L'élection a lieu dans la séance qui suit celle de la présentation.

Les cotisations doivent être adressées au Trésorier de la Société de Chimie physique.

École Nationale Supérieure de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.

Compte chèques postaux 61-31

COMPOSITION DU BUREAU ET DU CONSEIL

DE LA

SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

POUR L'ANNEE 1955-1956

Président .... M. P. LAFFITTE
Vice-Président .... M. R. LUCAS
Secrétaire Général...... M. G. EMSCHWILLER
Trésorier.............. M. M. CHATELET
Secrétaire-Adjoint ...... M. A. SAINT-MAXEN

MEMBRES DU CONSEIL

MM. J. BÉNARD, J. GUÉRON, P. PIGANIOL, J. SALVINIEN, P. SOUCHAY

MM. G. CHAMPETIER, J. GIVAUDON, J. GUASTALLA, R. LATARJET, G. VALENSI

Mlle Y. CAUCHOIS

MM. J. CATHALA, M. HAISSINSKY, Y. ROCARD, J. WYART

ANCIENS PRÉSIDENTS

MM. M. DE BROGLIE, A. MAYER, C. MAUGUIN, J. DUCLAUX, E. DARMOIS, R. DUBRISAY, R. WURMSER, E. BAUER, M. DELÉPINE, F. JOLIOT, E. FAURÉ-FREMIET, J. TRÉFOUEL, J. JOB, R. AUDUBERT, M. ABRIBAT, A. DOGNON.

ANCIENS PRÉSIDENTS DÉCÉDÉS

MM. J. PERRIN, G. URBAIN, P. LANGEVIN, A. HALLER, A. COTTON, V. HENRI, G. DARZENS, H. MOUTON, L. LAPICQUE, C. MOUREU, A. JOB, H. COPAUX, P. JOLIBOIS.

Les réunions de la Société de Chimie Physique ont lieu les 2e et 4e mercredis de chaque mois, pendant la durée de l'année universitaire, à 17 heures, dans l'Amphithéâtre du Laboratoire de Chimie Physique de la Faculté des Sciences, 11, rue Pierre-Curie, Paris (Ve). Les communications y sont toujours suivies de discussions. Il est fait appel pour des conférences à des Savants et Professeurs de province et de l'étranger.

La correspondance intéressant la Société doit être adressée au Secrétaire Général, G. EMSCHWILLER, École Supérieure de Physique et de Chimie, 10, rue Vauquelin, Paris (Ve).

KODAK

FILMS & PLAQUES

pour

SPECTROGRAPHIE :

Émulsions sensibilisées de 2.200 Å à 10.000 Å. Ces plaques offrent une gamme étendue de sensibilité et de contraste étudiée en vue de toutes les applications spectrographiques : Analyse Qualitative, Analyse Quantitative, Effet Raman.

PHOTOMICROGRAPHIE :

Émulsions à grand contraste ou à haute sensibilité, orthochromatique ou panchromatique.

DIFFRACTION RAYONS X :

Émulsions spéciales pour Rayons X. Films à double ou simple couche.

MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE :

Émulsions spéciales pour Micrographie et Diffractions électroniques.

Toutes ces émulsions, étudiées dans les Laboratoires Kodak et soigneusement contrôlées, vous permettent de compter sur une

QUALITÉ RÉGULIÈRE

Pour toute documentation s'adresser à :

KODAK-PATHÉ S.A.F.
SERVICE RADIOGRAPHIQUE & SCIENTIFIQUE
37, Avenue Montaigne, Paris-8e Tél. Balzac 26-30

SPECTROGRAPHES A PRISMES



TRÈS LUMINEUX POUR LE SPECTRE VISIBLE ET L'ULTRAVIOLET

SPECTROSCOPES

Notices sur demande. **Tél. : BOTzaris 87-02**

SOCIÉTÉ GÉNÉRALE D'OPTIQUE
76 Boulevard de la Villette PARIS-XIXe



AGENT DE PARIS, 16, rue Fontaine - PARIS 9e Tél. : TRI 02-34

REVUE D'OPTIQUE
THEORIQUE ET INSTRUMENTALE

Publication mensuelle
faite sous les auspices de

L'INSTITUT D'OPTIQUE THÉORIQUE ET PRATIQUE

Président du Comité de Rédaction :

M. CABANNES

Professeur à la Sorbonne
Doyen de la Faculté des Sciences de Paris
Membre de l'Académie des Sciences

MÉMOIRES SCIENTIFIQUES — PRÉSENTATION D'APPAREILS
BIBLIOGRAPHIES — INFORMATIONS

Abonnement pour un an :

France et Colonies : 2.500 francs — Pays étrangers : 3.000 francs.

3 et 5, Boulevard Pasteur — PARIS (15e)

Téléphone : Ségur 28-26 et 28-27 — Chèques postaux : Paris 381-78

HELVETICA CHIMICA ACTA
SOCIETE SUISSE DE CHIMIE

Comité de Rédaction :

E. CHERBULIEZ, Président
École de Chimie, Genève

W. D. TREADWELL, Vice-Président
Laboratorium für anorganische Chemie,
Eidg. Techn. Hochschule, Zürich

E. BRINER
Laboratoire de Chimie technique, théorique
et d'Électrochimie de l'Université, Genève

H. DE DIESBACH
Institut de Chimie de l'Université, Fribourg

P. KARRER
Chemisches Institut der Universität,
Zürich

W. KUHN
Physikalisch-chemische Anstalt
der Universität, Basel

L. RUZICKA
Laboratorium für organische Chemie,
Eidg. Techn. Hochschule, Zürich

La Société suisse de Chimie édite, depuis 1918, un journal de chimie pure, paraissant sous le titre de « HELVETICA CHIMICA ACTA ».

Les « HELVETICA CHIMICA ACTA » paraissent en 8 fascicules par année, avec un total d'environ 2.300 pages. L'année commence le 1er février. L'abonnement est de Fr. suisse 80. — pour le tome en cours, port en sus (Suisse Fr. 2.50, étranger Fr. 7.50).

Veuillez adresser vos commandes à MM.

VERLAG HELVETICA ACTA, Basel 7, (Suisse)

SIXIÈME SYMPOSIUM INTERNATIONAL SUR LA COMBUSTION

Le 6e Symposium international sur la Combustion aura lieu du 19 au 25 août 1956 à l'Université Yale, à New-Haven (Connecticut, U. S. A.) sous les auspices du « Combustion Institute ».

Les principales questions qui seront traitées sont les suivantes :

Évaporation et combustion des gouttelettes et des combustibles vaporisés ; inflammation, inflammabilité, structure et propagation des flammes laminaires et turbulentes ; réactions à grande vitesse, détonation ; ondes de choc ; stabilisation des flammes ; combustibles solides ; explosifs, agents propulsifs solides ; instabilité dans les chambres de combustion ; techniques expérimentales ; applications de la combustion (moteurs, turbines à gaz ; synthèses et traitements physiques par voie de combustion ; extinction des flammes).

Les sommaires des communications (500 à 1 000 mots) en triple exemplaires (double interligne) devront parvenir au *Combustion Institute (200 Alcoa Building, Pittsburgh 19, Penn. U. S. A.)* avant le 1er mars 1956 Les mémoires (moins de 4 000 mots), en triple exemplaires également (double interligne), devront parvenir avant le 1er mai 1956.

Pour les inscriptions et pour tous renseignements complémentaires s'adresser :
au Professeur P. LAFFITTE, 1, rue Victor-Cousin, Paris, Ve.

CONGRÈS INTERNATIONAL DE CATALYSE

sous le parrainage de :
The Catalysis Club of Philadelphia
The Catalysis Club of Chicago
The National Science Foundation
The University of Philadelphia

Philadelphie, Pa., 10-14 Septembre 1956.
Présidents d'honneur :
Mr. Eugene J. HOUDRY
Sir Eric RIDEAL
Prof. H.S. TAYLOR

Le CONGRÈS INTERNATIONAL DE CATALYSE se propose de rassembler les savants du plus grand nombre possible de pays et d'écoles de pensée, pour leur donner l'occasion d'échanger leurs idées et leurs opinions. Le Congrès disposera de crédits et pourra offrir une assistance financière limitée aux savants invités.

Quatre symposia principaux sont prévus, chacun d'eux traitant d'une catégorie de sujets :

1°) **Chimie et Physique des Catalyseurs Solides** (Structure du catalyseur, Phénomènes de transfert d'électrons dans les solides, Empoisonnement, Cinétique des réactions).

2°) **Catalyse Homogène et questions connexes** (Catalyse par Radicaux, Catalyse par Ions, Biocatalyse, Catalyse et Radiation, Photosynthèse).

3°) **Chimie de Surface et sa relation avec la Catalyse** (Corrosion, Flottation, Adsorption, Colloïdes).

4°) **Techniques et Technologie de la Catalyse** (Techniques de Laboratoire pour l'étude des réactions, préparation des Catalyseurs, Réactions catalytiques d'importance technologique).

L'objectif du Congrès n'étant pas de discuter d'une manière complète d'un des sujets principaux des symposia, tout l'effort devra porter vers la publication de la corrélation entre les différents catalyseurs et les phénomènes catalytiques.

Toutes les communications sur ce programme seront mises en circulation sous la forme de preprints et seuls de brefs résumés seront présentés aux séances pour laisser à la discussion le maximum d'occasions et de temps. Quelques sujets principaux seront présentés sous forme de conférences plus détaillées par des orateurs invités.

Les langues officielles du Congrès seront l'Anglais, le Français et l'Allemand.

Les auteurs de communications sont priés de fournir les titres et un résumé en deux cents mots de leurs communications au plus tard le 1er Janvier 1956. La communication complète devra être transmise pour impression des preprints avant le 1er Mars 1956. Toutes les communications envoyées pour être présentées au Congrès seront soumises à un comité avant acceptation.

Il est projeté de publier sous la forme d'un livre les compte rendus des séances du Congrès. Les suggestions seront mises prochainement à la disposition des auteurs en ce qui concerne la forme de présentation des communications.

La correspondance relative au programme doit être adressée au Dr A. FARKAS, Chairman, Program Committee, International Congress on Catalysis, Barrett Division, Allied Chemical & Dye Corporation, S. Ridgeway Avenue, GLENOLDEN, Pennsylvania (U.S.A.). Toutes les autres communications doivent être adressées au Dr H. HEINEMANN, Executive Secretary, International Congress on Catalysis, c/o Houdry Process Corporation, P. O. Box 427, MARCUS HOOK, Pennsylvania (U.S.A.).

Les demandes de fonds pour assister au Congrès doivent être adressées au Professeur K. A. KRIEGER, University of Pennsylvania, PHILADELPHIA 4, Penna.

N° 38. — ÉTUDE DE L'EFFET SORET DANS LES SOLUTIONS IONIQUES

I. — Méthode optique et résultats pour ClK

par Jacques CHANU et Jacqueline LENOBLE

[*Laboratoire de Physique appliquée du Muséum.*]

(*Manuscrit reçu le* 24.10.1955).

SOMMAIRE

Un montage optique utilisant le principe des franges d'Young a été mis au point pour étudier la thermodiffusion dans les solutions d'électrolytes. Des mesures, faites pour Cl K à 8 concentrations variant de 1 N à 3,5 N, confirment la théorie phénoménologique de l'effet Soret et permettent le calcul des différents coefficients de thermodiffusion; les valeurs du coefficient (s_T) en accord raisonnable avec les résultats de Tanner, semblent être une fonction croissante de la concentration.

Les phénomènes de thermodiffusion se présentent d'une façon constante dans les gaz, solides ou liquides, quand on institue un gradient de température au sein d'une phase homogène : mélange de plusieurs constituants. Dans le cas des liquides et des solides ces phénomènes sont habituellement désignés sous le nom d'Effet Ludwig-Soret; dans une solution d'électrolyte par exemple, un gradient de température suscite l'apparition d'un gradient de concentration qui vient s'ajouter aux modifications initiales de densité.

L'étude théorique de ces problèmes a été abordée à de nombreuses reprises [1] en particulier dans le cas des gaz et des liquides. L'étude expérimentale en a, également, été faite par diverses méthodes [2 à 10] avec des succès variables.

En réservant pour l'instant les développements théoriques, nous avançons ici les résultats que nous avons obtenus par des mesures optiques pour les solutions de ClK, en utilisant le montage à gradient vertical dont le but est d'éliminer les courants de convection (*). Nous comparerons ces résultats aux valeurs de Tanner [4] qui est le seul à avoir opéré dans des conditions analogues aux nôtres et pour des solutions d'électrolytes.

(*) Bien sûr, ce montage n'autorise, en principe, que l'étude des effets thermodiffusionnels d'un seul signe.

1. — DÉFINITIONS ET NOTATIONS

Pour être brefs et simples dans l'exposé des résultats, nous considérerons ici les solutions de ClK comme des systèmes à 2 constituants : le sel (indice 1) et l'eau (indice 0).

Désignons par (ρ_1, ρ_0, $\rho = \rho_1 + \rho_0$) les densités massiques respectives des constituants et de la solution. Les titres massiques $\left(c_i = \frac{\rho_i}{\rho}\right)$ s'en déduisent avec la relation

$$c_1 + c_0 = 1. \quad (1)$$

Le flux barycentrique (**) de diffusion du constituant 1 $[\bar{J}_1 = \rho_1(\bar{v}_1 - \bar{v})]$ [$(\bar{v})$ vitesse barycentrique] s'exprimera très simplement par l'une ou l'autre des relations suivantes :

$$\rho_1(\bar{v}_1 - \bar{v}) = -\rho D_{10} \operatorname{grad} c_1 - \rho D'_{10}\, c_1 c_0 \operatorname{grad} T \quad (2)$$

$$\rho_1(\bar{v}_1 - \bar{v}) = -\mathcal{D}_{10} \operatorname{grad} \rho_1 - \mathcal{D}'_{10} \frac{\rho_1 \rho_0}{\rho} \operatorname{grad} T \quad (3)$$

relations phénoménologiques calquées sur celles obtenues par voie thermodynamique [11,18].

Les coefficients de diffusion (D_{10}, $\mathcal{D}_{10}$) et de thermodiffusion ($\mathcal{D}'_{10}$, D'_{10}) ne sont pas identiques, puisque le gradient de température implique un gradient de densité (grad ρ).

L'équilibre Soret est atteint au moment où les flux s'annulent c'est-à-dire quand

$$\frac{\operatorname{grad} c_1}{\operatorname{grad} T} \cdot \frac{1}{c_1 c_0} = \left(\frac{\delta c_1^\infty}{\delta T}\right) \frac{1}{c_1 c_0} = -\frac{D'_{10}}{D_{10}} = s_T \quad (4)$$

ou encore

$$\frac{\operatorname{grad} \rho_1}{\operatorname{grad} T} \frac{\rho}{\rho_1 \rho_0} = \left(\frac{\delta \rho_1^\infty}{\delta T}\right) \frac{\rho}{\rho_1 \rho_0} = -\frac{\mathcal{D}'_{10}}{\mathcal{D}_{10}} = s_T. \quad (5)$$

Dans le cas de l'équilibre mécanique [1,e] c'est-à-dire au moment où l'on a ($dv/dt = 0$) on peut

(**) Voir par exemple de Groot ou Prigogine.

tout aussi bien envisager les flux de diffusions moléculaires $[C_1(\bar{v}_1 - w)]$, $(\bar{w})$ étant la vitesse moléculaire moyenne, (C_1) la concentration moléculaire $\left(\frac{c_1}{M_1}\right)$ (M_1) masse moléculaire du constituant 1 et écrire

$$(2') \quad C_1(\bar{v}_1 - \bar{w}) = - CD_{10} \operatorname{grad} \eta_1 - CD'_{10}\eta_1\eta_0 \operatorname{grad} T$$

où

$$C = C_1 + C_0; \qquad \eta_1 = C_1/C; \qquad \eta_0 = C_0/C.$$

Les coefficients de diffusion (D_{10}) et de thermodiffusion (D'_{10}) sont précisément les mêmes que ceux de l'équation (2). Le coefficient de Soret

$$(4') \quad s_T = -\frac{D'_{10}}{D_{10}} = \frac{\operatorname{grad} \eta_1}{\operatorname{grad} T} \frac{1}{\eta_1\eta_0}$$

qui s'en déduit est donc identique, d'où diverses possibilités de calcul pour ce dernier.

Ce formalisme, bien qu'élémentaire, n'est pas inutile à rappeler car suivant que l'on adoptera la concentration molaire, la molalité, les fractions moléculaires, etc... pour définir les solutions expérimentées, l'un ou l'autre des coefficients, d'ailleurs différents, s'imposera.

Dans le cas présent, où nous avons employé un montage à gradient vertical qui réalise précisément l'équilibre mécanique, nous expliciterons tout d'abord les relations en définissant les solutions par leur molalité : nombre de moles pour 1 000 g de solvant, soit $m_1 = 1\,000\ \eta_1/M_0\ (1-\eta_1)$.

A l'aide de ces notations, le coefficient de Soret est :

$$(6) \quad s_T = -\frac{D'_{10}}{D_{10}} = \frac{1}{c_1(1-c_1)} \frac{\delta c_1^\infty}{\delta T} = \frac{1}{\eta_1(1-\eta_1)}\left(\frac{\delta \eta_1^\infty}{\delta T}\right) = \frac{1}{m_1}\left(\frac{\delta m_1^\infty}{\delta T}\right).$$

De Groot a fourni une théorie phénoménologique de l'effet Soret dans le cas présent du gradient vertical. Pour des solutions relativement diluées il a établi la relation (t variable temps) :

$$(7) \quad \frac{\operatorname{grad} c_1}{\operatorname{grad} T} \frac{1}{c_1 c_0} = s_T[1 - \exp(-t/\Theta)].$$

(Θ) étant le temps caractéristique du phénomène par ailleurs lié à la hauteur (h) de la solution et au coefficient de diffusion D_{10} par

$$(8) \quad \Theta = h^2/\pi^2 D_{10}.$$

La relation (7) peut être considérée comme une bonne approximation de l'expérience sauf peut-être au voisinage immédiat du temps ($t = 0$) c'est-à-dire pour ($t/\Theta <<< 1$) (*).

2. — MÉTHODE

Principe de la méthode optique.

La thermodiffusion sera suivie optiquement en étudiant la variation d'indice de réfraction dans la solution.

Nous utiliserons pour cette mesure d'indice la méthode bien classique des franges d'Young, dont la figure 1 rappelle le schéma de principe : la fente

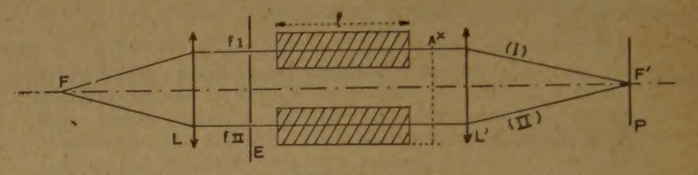


Fig. 1.

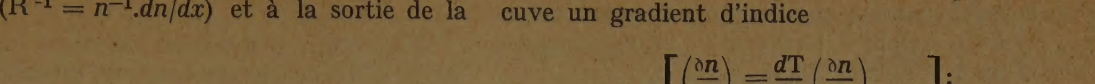
lumineuse F horizontale et la lentille L forment un collimateur qui donne un faisceau de lumière parallèle sur l'écran opaque E percé de 2 fentes fines f_I et f_{II} parallèles à F; la lentille L′ condense la lumière et dans le plan P conjugué de F, chacun des pinceaux I et II donne une image F′ de F élargie par diffraction; dans toute la région commune aux 2 pinceaux on observe des franges d'interférence, avec maximum de lumière quand la différence de marche est un multiple entier de la longueur d'onde (λ).

Plaçons sur chaque pinceau une cuve à face parallèle de longueur (l) contenant un liquide d'indice (n), le phénomène n'est pas modifié; si alors on fait varier progressivement l'indice du liquide dans chaque cuve jusqu'à des valeurs finales qui seront respectivement (n_I) et (n_{II}) les 2 pinceaux présentent une différence de marche supplémentaire $[l(n_{II}-n_I) = l[\delta n]$, on observe devant un repère fixe un déplacement de ($k = l.\delta n/\lambda$) franges.

Dans le cas de nos mesures, le phénomène est un peu plus complexe, puisque nous n'avons pas deux cuves séparées mais une seule cuve contenant le liquide d'indice initial (n) dans lequel on établit un gradient d'indice (dn/dx), (x) étant la hauteur comptée à partir de la base de la cuve. Un pinceau traversant la cuve à une hauteur (x) où la valeur de l'indice est (n), s'incurve vers les forts indices

(*) Dans le développement en série ($c/[c]_{t=0} = \Sigma_k A_k W_k V_k$) solution générale du problème, les termes négligés interviennent sensiblement pour des temps (t) tels que ($t/\Theta <<< 1$) en particulier dans le terme en $k = 2$.

(fig. 2), le rayon de courbure (R) étant donné par l'expression ($R^{-1} = n^{-1}.dn/dx$) et à la sortie de la



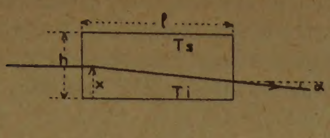


Fig. 2.

cuve, le pinceau à nouveau rectiligne dans l'air fait avec la direction initiale un angle $\left(\alpha = l.\dfrac{dn}{dx}\right)$ (*).

Il en résulte deux conséquences dans la méthode des franges d'YOUNG :

1) La région centrale lumineuse du champ se déplace au cours du phénomène; la courbure n'étant pas la même pour les deux pinceaux, quand l'écart d'indice devient trop grand ceux-ci n'ont plus de région commune ce qui rend la méthode impossible. (Raison pour laquelle on a adopté 12° C comme écart de température.)

2) Les deux pinceaux entrant dans la cuve à des hauteurs ($x_{\rm I}$) et ($x_{\rm II}$) où règnent les indices ($n_{\rm I}$) et ($n_{\rm II}$) en ressortant à des hauteurs ($x'_{\rm I}$) et ($x'_{\rm II}$) auxquelles correspondent les indices ($n'_{\rm I}$) et ($n'_{\rm II}$); la différence d'indice (δn) que l'on mesure se rapporte donc en réalité à une valeur moyenne ($\bar{n}$) de l'indice sur le trajet de chaque pinceau; en fait ce décalage est faible et ($\delta n_{\rm II} \simeq -\bar{n}_{\rm II}\,\bar{n}_{\rm I} \simeq \bar{n}'_{\rm II} - \bar{n}'_{\rm I}$).

Application à l'étude de la thermodifusion.

La cuve contenant la solution à étudier de molalité initiale ($m_{1_{t=0}}$) est limitée en haut et en bas par 2 plans : celui du haut est chauffé à une température (T_s) et celui du bas refroidi à la température (T_i); il s'établit rapidement dans la cuve un gradient de température pris constant (**)

$$\left(\frac{dT}{dx} = \frac{T_s - T_i}{h}\right),$$

(h) étant la hauteur totale de la cuve et au niveau des pinceaux optiques les températures sont respectivement ($T_{\rm I}$) et ($T_{\rm II}$) :

$$\left[\delta T = \frac{dT}{dx}(x_{\rm II} - x_{\rm I})\right].$$

A ce gradient de température correspond dans la cuve un gradient d'indice

$$\left[\left(\frac{\partial n}{\partial x}\right)_{x\atop (m_1)_{t=0}} = \frac{dT}{dx}\left(\frac{\partial n}{\partial T}\right)_{x\atop (m_1)_{t=0}}\right];$$

pour certains liquides, comme l'eau et les solutions aqueuses, la variation d'indice avec la température n'étant pas linéaire, le $\left[\left(\dfrac{\partial n}{\partial T}\right)_{x\atop (m_1)_{t=0}}\right]$ varie au cours du chauffage et est, à l'équilibre, une fonction de (x); par suite le gradient d'indice n'est pas constant dans la cuve, d'où la courbure inégale des deux pinceaux que nous avons signalée plus haut.

Dans les mesures on observe donc un premier défilement rapide de (K) franges qui correspond à la différence d'indice (Δn) créé par le chauffage et pour laquelle nous nous sommes contentés de vérifier approximativement que l'on trouve bien

$$\left[\Delta n \simeq \frac{dT}{dx} \cdot \left(\frac{\partial n}{dT}\right)_{\bar{T}\atop (m_1)_{t=0}} (x_{\rm II} - x_{\rm I})\right],$$

($\bar{T}$) étant la température à mi-hauteur de la cuve.

Le gradient de température étant établi, le phénomène de thermo-diffusion crée lentement un gradient de molalité dans la cuve, qui est à un instant donné $\left(\dfrac{\partial m}{\partial x} = \dfrac{dT}{dx} \cdot \dfrac{\partial m}{\partial T}\right)$ lui aussi constant sauf au voisinage immédiat des plans de chauffe; les molalités au niveau des pinceaux optiques présentent une différence ($\delta m = m_1^{\rm II} - m_1^{\rm I}$). Il lui correspond un gradient supplémentaire d'indice

$$\left[\left(\frac{\partial n}{\partial x}\right)_x = \frac{\partial m}{\partial x}\left(\frac{\partial n}{\partial m}\right)_x\right];$$

le $\left(\dfrac{\partial n}{\partial m}\right)_x$ dépend de la concentration et de la température à la hauteur (x) mais le phénomène de thermodiffusion étant faible, la variation à partir de la valeur $\left(\dfrac{\partial n}{\partial m}\right)_{T\atop (m_1)_{t=0}}$ correspondant à la concentration initiale est toujours négligeable; nous n'avons envisagé la variation avec la température que pour les solutions aqueuses de Cl K que nous avons employées et elle est dans ce cas négligeable pour une très large zone de température.

Nous aurons donc :

$$\left(\frac{\partial n}{\partial x}\right)_x = \frac{\partial m}{\partial x} \cdot \left(\frac{\partial n}{\partial m}\right)_{\bar{T}\atop (m_1)_{t=0}}.$$

Après l'établissement de l'équilibre thermique, le rythme de défilement des franges change totalement

(*) Cette déviation a été utilisée par certains auteurs pour mesurer directement le gradient (dn/dx) (Tanner).

(**) Ce n'est qu'une approximation, la conductibilité thermique variant avec la température et la concentration.

et l'on repère assez facilement le début du phénomène de thermodiffusion; si au temps (t) à partir de ce zéro, on a vu défiler à nouveau (k) franges, on en déduit l'écart supplémentaire d'indice

(9) $$\delta n = k.\lambda/l$$

et l'écart de concentration

(10) $$\delta m_1 = \delta n \Big/ \left(\frac{\delta n}{\delta m}\right)_{\overline{T}(m_1)_{t=0}}$$

3. — APPAREIL

Montage optique.

Le montage optique est la réalisation exacte du schéma de principe : la source est une lampe à mercure, munie d'un filtre vert ($\lambda = 5461$ Å) dont on forme l'image sur la fente F de largeur réglable, mobile en hauteur et en orientation; L et L' sont deux lentilles simples d'environ 60 cm de distance focale; les 2 fentes f_{I} et f_{II} de 0,1 mm de largeur sont distantes de 4 mm. Les franges sont observées au moyen d'un microscope à faible grossissement.

Cellule de difusion.

La cuve contenant la solution est constituée par un cadre de verre de 100 mm de côté [$l = 100,5$ mm; les lames de verre qui le constituent ont 10 mm d'épaisseur et sont travaillés optiquement. Le cadre est serré entre 2 plans de laiton, par l'intermédiaire d'un mince joint de plastique enduit de vaseline pure; la hauteur de la cuve montée (cadre et joint) est ($h = 10,8$ mm); les plans de laiton sont protégés par une couche de vernis isolant, qui évite de plus que la solution soit court-circuitée par l'extérieur. Les plans de 8 mm d'épaisseur sont portés aux températures voulues par des circulations d'eau; l'eau froide (à environ 20°) est celle d'un réservoir de grand volant thermique injectée par une pompe et l'eau chaude (à environ 32°) est fournie par un thermostat; des thermomètres permettent de contrôler les températures au 1/100 de degré. Le gradient de température a toujours été pris égal à

$$(dT/dx = 1{,}112^{\circ}\ \text{C cm}^{-1})$$

et ($\delta T = 4^{\circ},48$); la température moyenne dans la région des trajets potiques est de ($\overline{T} = 26^{\circ}$ C).

Solutions employées.

Nous avons préparé les solutions en normalité à 20° C à l'aide de chlorure de potassium à haute pureté, préalablement desséché à l'étuve (Cl K absorbe un poids d'eau important) et d'eau bidistillée (conductibilité $\simeq 1.10^{-6}$ cm^{-1}).

4. MESURES ET RÉSULTATS

Le défilement des franges suivi au cours du temps pendant une durée de l'ordre de 500 mn (la constante de temps étant approximativement 100 mn) permettait de construire les courbes (k) fonction de (t). La moyenne des résultats obtenus pour chaque concentration a été retenue comme valeur vraie. Dans un article précédent [12] nous avons déjà indiqué la forme des courbes obtenues, qui semblent vérifier assez bien la formule exponentielle (7); la figure 3

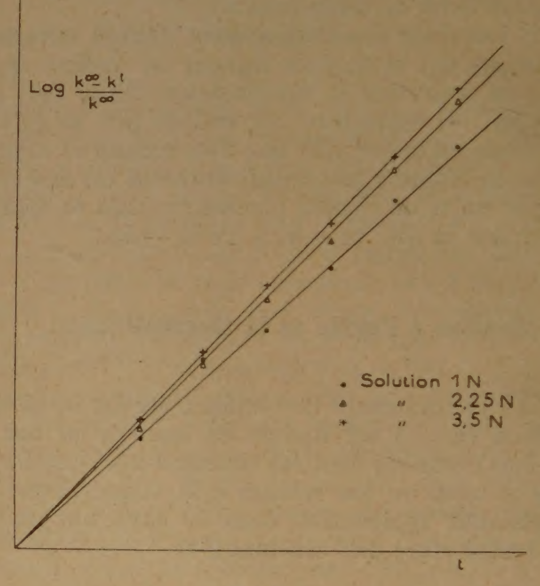


Fig. 3.

montre à titre d'exemple, la variation de $\left(\text{Log}\frac{k^{\infty}-k^{t}}{k^{\infty}}\right)$ en fonction du temps pour quelques concentrations.

1° Calcul du coefficient de Soret.

D'après ce que nous avons vu précédemment :

$$s_T = \frac{1}{m_1}\left(\frac{\delta m_1^{\infty}}{\delta T}\right)$$

$$\frac{\delta m_1^{\infty}}{\delta T} = \frac{1}{\delta T}\,\delta n^{\infty}\,\frac{1}{(\delta n/\delta m)_{\overline{T},(m_1)_{t=0}}}$$

étant entendu que

$$\delta n^{\infty} = k^{\infty} . \lambda / l.$$

On ne trouve guère dans la littérature de détermination de l'indice pour $\lambda = 5461$ A, lumière utilisée ici, en particulier pour les fortes concentrations.

Toutefois comme il apparaît que pour chaque valeur de la molalité (m_i) les isothermes $[n_T(m)]$ restent sensiblement parallèles pour les diverses longueurs d'ondes et pour des températures voisines nous avons admis :

$$\left(\frac{\delta n}{\delta m}\right)_{26^\circ C,\ \lambda=5461} \simeq \left(\frac{\delta n}{\delta m}\right)_{25^\circ C,\ \lambda=5461} \simeq \left(\frac{\delta n}{\delta m}\right)_{25^\circ C,\ \lambda=5893}$$

à la précision des valeurs numériques fournies par les tables ([13], [14]).

Pour cela nous prendrons, ainsi qu'il l'indique, la moyenne de ses résultats à chaque valeur de la concentration et à partir des valeurs $\left(\frac{1}{\eta_1}\frac{d\eta_1}{dT}\right)$ nous calculerons les valeurs de (s_T).

Les courbes de (s_T) en fonction de (m_1), d'après les valeurs de Tanner et d'après les nôtres, sont portées sur la figure 4; elles se coupent dans la région $(m_1 = 2)$, la nôtre présentant une pente légèrement plus forte que celle de Tanner.

Remarques. — En faisant choix de la molarité (γ_1) (nombre de molécules grammes de ClK par litre de solution à une température donnée) soit

$$\gamma_1 = \frac{\rho_1}{M_1} \times 1000$$

TABLEAU I

Normalité (molarite γ_1 à 20° C	m_1	k à 400 minutes	k^{∞} extrapolé à t^{∞}	$\delta n^{\infty} \times 10^5$	$\frac{\delta n}{\delta m}$	$\lvert\delta m\rvert^{\infty} \times 10^3$	$s_T = -D'/D = \frac{1}{m_1}\frac{\delta m_1^{\infty}}{\delta T}$ degré$^{-1}$ $\times 10^3$.
1	1,031	2,10	2,14	1,163	0,00877	1,326	— 0,288
1,5	1,571	6,10	6,21	3,374	0,0083	4,065	— 0,577
1,75	1,848	8,05	8,20	4,455	0,00804	5,541	— 0,669
2	2,129	10,10	10,29	5,590	0,0078	7,167	— 0,751
2,25	2,418	13,15	13,39	7,275	0,00752	9,674	— 0,893
2,5	2,707	16,05	16,34	8,878	0,00727	12,212	— 1,007
3	3,305	20,50	20,87	11,339	0,00675	16,79	— 1,135
3.5	3,927	25,25	25,71	13,968	0,00617	22,638	— 1,287

Le tableau I résume les valeurs du coefficient de Soret, calculées à partir de nos mesures.

L'erreur probable sur les valeurs de (s_T) varie de 0,03 à 0,04 10^{-3} quand on passe des plus faibles aux plus fortes concentrations. Nous pouvons comparer nos résultats à ceux fournis par Tanner dans son récent travail ([4, b]).

le coefficient de Soret

$$(11) \quad s_T = -\frac{\mathcal{D}'}{\mathcal{D}} = \frac{1000\,\rho}{(1000\,\rho - M_1\gamma_1)} \cdot \frac{1}{\gamma_1}\left(\frac{\delta\gamma_1}{\delta T}\right)$$

se calcule aisément en tenant compte dans la variation de γ_1, celle qui est due à la variation de température.

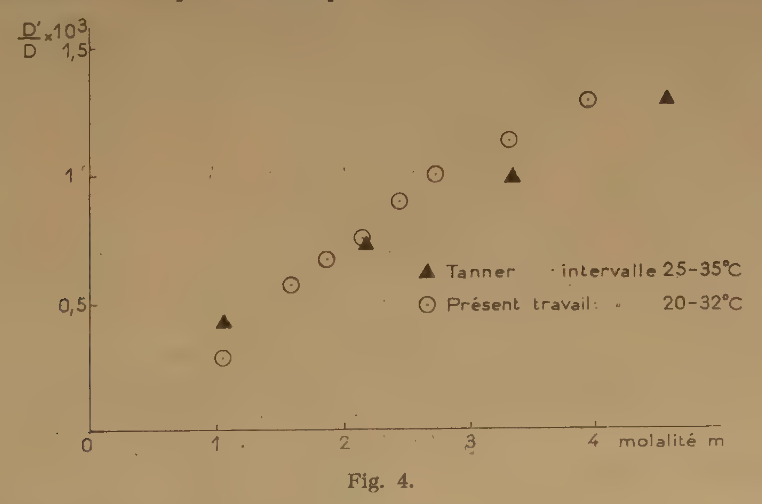


Fig. 4.

D'ailleurs

(12)

$$\frac{\mathfrak{D}'}{\mathfrak{D}} = \frac{D'}{D} - \frac{1000}{1000\,\rho - M_1\gamma_1}\left[\left(\frac{\partial \rho}{\partial T}\right)_{m_1} + \left(\frac{\partial \rho}{\partial m_1}\right)\left(\frac{dm_1}{d\Gamma}\right)\right]$$

En traitant nos résultats suivant l'une ou l'autre de ces formules, nous obtenons les valeurs portées dans le tableau II.

TABLEAU II

γ_1 à 20° C	γ_1 à 26° C	$s_T = -D'/D$ degré$^{-1}$ (formule 11)	$s_T = -D'/D'$ degré$^{-1}$ (formule 12)
1	0,9981	— 0,000645	— 0,000635
1,5	1,4970	— 0,000999	— 0,000983
1,75	1,7465	— 0,001131	— 0,001105
2	1,9958	— 0,001246	— 0,001218
2,25	2,2453	— 0,001416	— 0,001399
2,5	2,4945	— 0,001562	— 0,001545
3	2,9934	— 0,001742	— 0,001737
3,5	3,4920	— 0,001940	— 0,001947

Nous pouvons comparer les coefficients $\left(\frac{1}{\gamma_1}\frac{\delta\gamma_1}{\delta T}\right)$ obtenus aux premiers résultats de Tanner (4) (fig. 5); compte tenu de la variation du coefficient de densité on peut avoir une idée du coefficient de Diffusion (D_{10}) en résolvant par exemple graphiquement la relation

$$(13) \qquad \mathrm{Log}\,\frac{\delta m_1^{\infty} - \delta m_1}{\delta m_1^{\infty}} = -t/\Theta$$

c'est-à-dire en mesurant la pente des droites obtenues.

Dans ces conditions on trouve les valeurs données dans le tableau III.

TABLEAU III

m_1	Θ sec.	D cm² sec.$^{-1}$ × 10^5	D' cm² sec.$^{-1}$ degré$^{-1}$ × 10^8	α × 10^3
1,031	6720	1,76 ± 0,09	0,51	86,16
1,571	6420	1,84 —	1,06	172,62
1,848	6180	1,91 —	1,28	200,14
2,129	6240	1,89 —	1,42	224,67
2,458	6000	1,97 —	1,76	267,15
2,707	6000	1,97 —	1,98	301,25
3,305	6060	1,95 —	2,21	339,55
3,927	5760	2,05 —	2,64	385,02

Les résultats obtenus concordent raisonnablement avec ceux que l'on trouve dans la litté-

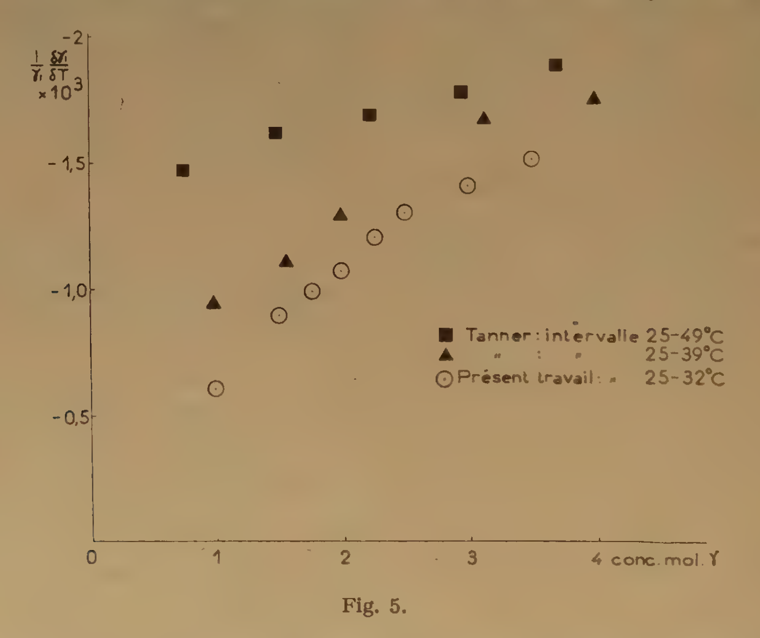


Fig. 5.

avec la température moyenne, il semblerait que le coefficient de Soret croît avec cette température.

2° Calcul des coefficients de Diffusion.

Puisque les courbes expérimentales vérifient assez bien l'allure exponentielle donnée par la théorie, rature (15, 16, 17), bien que la méthode présente ne soit pas spécialement efficace pour la mesure de ce coefficient.

On peut chercher également à déterminer le coefficient (D'_{10}) de thermodiffusion ($D'_{10} = -s_T D_{10}$) et le facteur de thermodiffusion ($\alpha = s_T T$) (ou constante de thermodiffusion); ces valeurs sont portées dans le tableau III.

CONCLUSION

1° La loi de variation exponentielle avec le temps pour une concentration donnée semble se vérifier assez bien, quoique la loi ait été établie en rigueur pour des concentrations assez faibles.

2° Les coefficients (s_T) sont du même ordre que les valeurs données précédemment par TANNER.

3° Les valeurs de TANNER présentent une variation avec la concentration plus faible que celles obtenues ici.

4° Le coefficient (s_T) semble présenter une assez forte variabilité avec la température.

5° Les résultats expérimentaux permettent le calcul des différents coefficients de thermodiffusion.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Voir par exemple :
a) S. CHAPMAN et T.G. COWLING. — *The mathematical theory of non uniform gazes.* Londres, 1939.
b) R.C. JONES et W. H. FURY. — *Reviews of Modern Physics*, 1946, **18**, 151.
c) K. WIRTZ et J.W. HIBY. — *Physik. Zeits*, 1943, **44**, 369-382.
d) S.R. de GROOT. — *L'effet Soret (thèse).* Amsterdam, 1945.
e) I. PRIGOGINE. — *Thermodynamique des phénomènes irreversibles Desoer.* Liège, 1947.

(2) Th. WEREIDE. — *Annales de Physique*, 1914, (a) **2**, 67.

(3) J. CHIPMAN. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1926, **48**, 2577.

(4) C. C. TANNER. — *Trans Faraday Soc.*,
a) 1927, **23**, 75.
b) 1953, **49**, 611.

(5) K. CLUSIUS et G. DICKEL. — *Z. Phys. Chem.*, 1939, B **44**, 397.

(6) S. R. de GROOT, C. J. GORTER et W. HOOGENSTRAATEN. — *Physica*, 1943, **10**, 81.

(7) K. WIRTZ. — *Naturvissenchaffen*, 1943, **31**, 416.

(8) I. PRIGOGINE, L. de BROUCKÈNE, Mme R. AMAND. — *Physica*, 1950, **16**, 577 et 851.

(9) G. THOMAES. — *Thèse* (Bruxelles), 1951.

(10) L. ONSAGER. et W. W. WARTON. — *Phys. Rev.*, 1939, **55**, 1083.

(11) J. CHANU. — *Journ. de Chimie Physique*, 1954, **51**, 390,

(12) J. CHANU et J. LENOBLE. — *C.R. Ac. Sc.*, 1955, **260**, 949-95.

(13) BAXTER, BOYLSTON, MUELLER, BLACK et GOODE. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1911, **33**, 90.

(14) Z. SHITATZ et P. HÖLEMAN. — *Z. Physick, Chem*, 1931, 347. **13**,

(15) R.H. STOCKES. — *(Thèse).* Cambridge, 1949.

(16) H.S. HARNED et R.L. NUTTALL. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1949, **71**, 1460.

(17) L.J. GOSTING. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 4418.

(18) Charles MOREAU et Gerard LEPOUTRE. — *Jour. de Chimie Physique*, 1955, **52**, 498.

N° 39. — DIFFUSION DE LA LUMIÈRE PAR LES SOLUTIONS MACROMOLÉCULAIRES

I. — Étude théorique de l'effet d'un champ électrique d'orientation,

par Constant WIPPLER (*)

[*Centre de Recherches sur les Macromolécules, Strasbourg.*]

(Manuscrit reçu le 18.11.55*)*

SOMMAIRE

Dans le but de déterminer la portée pratique de l'étude de la lumière diffusée par des solutions de particules soumises à un champ d'orientation, nous avons établi les formules théoriques permettant de relier la variation de l'intensité diffusée en fonction du champ d'orientation aux caractéristiques moléculaires. Nous donnons tout d'abord les premiers termes du développement en série de ces formules dans le cas où la forme des particules et la nature du champ d'orientation sont quelconques. Puis nous donnons l'expression complète de la fonction de répartition de l'intensité lumineuse dans le cas où le champ d'orientation est un champ électrique et où les particules ont la forme, soit des bâtonnets, soit de pelotes de GAUSS.

Les résultats de cette analyse théorique suggèrent, en particulier, une méthode expérimentale simple qui permet de distinguer entre particules rigides et déformables.

I. HYPOTHÈSES FONDAMENTALES

Nous nous proposons de calculer l'intensité de la lumière diffusée par une solution de particules orientées suivant une loi déterminée. Ce problème n'est donc qu'une généralisation du problème classique du calcul de l'intensité diffusée en l'absence de champ d'orientation. Nous le traiterons en utilisant exactement les mêmes méthodes et de ce fait les mêmes hypothèses de départ. Nous les rappelerons brièvement ici afin de bien situer le domaine de validité des formules que nous obtiendrons.

a) Nous supposerons que les particules en solution peuvent être considérées comme isolées, donc sans interactions les unes sur les autres. Expérimentalement cela entraîne la nécessité d'opérer sur des solutions très diluées et d'extrapoler les résultats à concentration nulle.

b) Nous supposerons que l'indice de réfraction des particules en solution est voisin de celui du solvant, ce qui permet de traiter le problème comme un problème d'interférence et d'admettre que tous les éléments diffusants de la particule sont soumis au même champ excitateur.

c) Nous admettrons que le milieu est monodispersé c'est-à-dire que toutes les particules en expérience sont identiques. C'est sans doute une condition difficilement réalisable et nous essayerons plus tard d'interpréter les résultats en tenant compte de la polydispersité.

d) Enfin, nous supposerons que les particules sont optiquement isotropes. Cette hypothèse est assez restrictive. En effet, pour des particules anisodiamétriques elle n'est justifiée que si l'anisotropie de forme compense exactement l'anisotropie de structure. Or, comme les solutions macromoléculaires présentent souvent de la biréfringence électrique [4,5] et de la biréfringence d'écoulement [on en trouvera la bibliographie dans la revue de CERF et SCHERAGA [8]] l'anisotropie optique n'est pas nulle et il faudrait en tenir compte. HORN, BENOÎT et OSTER [27] ont calculé dans un cas simple l'effet de cette anisotropie sur la diffusion de la lumière. Il semble bien, cependant, que cet effet n'apporte que des modifications faibles de la distribution angulaire de la lumière diffusée. Aussi dans un but de simplicité et en première approximation nous les négligerons, quitte à essayer de les introduire ultérieurement.

Avec ces hypothèses, on voit immédiatement que l'intensité diffusée extrapolée à angle d'observation nul ne dépend que de la masse des particules et de leur indice de réfraction par rapport au milieu et n'est pas modifiée par l'application d'un champ d'orientation. Seule est modifiée sa répartition angulaire. Or dans le cas d'un milieu non orienté on caractérise en général cette répartition par la quantité

$$P_0(\theta) = \frac{I_0(\theta)}{I_0(O)} \qquad (I, 1)$$

où $I_0(\theta)$ est l'intensité diffusée dans une direction

(*) La bibliographie paraîtra avec la IIIe partie de ce travail.

faisant un angle θ avec celle du faisceau incident supposé polarisé verticalement.

Lorsque le faisceau incident est constitué par de la lumière naturelle il suffit de multiplier le second membre de la relation (I, 1) par la quantité $2/(1 + \cos^2\theta)$.

Nous chercherons donc les modifications qu'apportent la présence du champ d'orientation à la quantité $P_0(\theta)$. A cette fin nous reprendrons les méthodes classiques de calcul de ce facteur en y introduisant les nouvelles fonctions de répartition des orientations.

II. FORMULES GÉNÉRALES

A. Introduction.

Supposons une solution de particules identiques et assimilons chacune d'entre elles à un ensemble de N centres diffusants tous identiques et petits devant la longueur d'onde de la lumière utilisée et appelons $\overrightarrow{r_{ij}}$ le vecteur joignant les centres i et j.

La théorie classique de la diffusion de la lumière montre que dans ces conditions la quantité $P'(\theta)$ correspondant à une particule dans une position donnée se met sous la forme :

$$P'(\theta) = \frac{1}{N^2}\sum_i\sum_j \cos\left(k\,\overrightarrow{r_{ij}}\,\overrightarrow{s}\right) \qquad \text{(II, 2)}$$

où k représente la quantité $2\pi/\lambda'$, λ' étant la longueur d'onde de la lumière à l'intérieur de la solution, et où $\overrightarrow{s}$ est le vecteur de longueur 2 sin $\theta/2$ porté par la bissectrice extérieure de l'angle compris entre la direction du faisceau incident et la direction du faisceau diffusé.

Pour calculer la valeur de $P(\theta)$ observé, il est nécessaire de faire la moyenne de $P'(\theta)$ pour toutes les orientations de $\overrightarrow{r_{ij}}$ par rapport à la direction du vecteur $\overrightarrow{s}$, il vient ainsi

$$P(\theta) = \frac{1}{N^2}\sum_i\sum_j \overline{\cos k\overrightarrow{r_{ij}}\overrightarrow{s}} \qquad \text{(I, 3)}$$

ou, en posant $h = ks$ et en désignant par z_{ij} la projection de $\overrightarrow{r_{ij}}$ sur le support de $\overrightarrow{s}$:

$$P(\theta) = \frac{1}{N^2}\sum_i\sum_j \overline{\cos hz_{ij}} \qquad \text{(I, 4)}$$

Ajoutons que, si la particule se déforme dans le champ, le module du vecteur $\overrightarrow{r_{ij}}$ peut dépendre de son orientation et cet effet entre dans l'expression de la moyenne.

Le cas où la distribution est uniforme conduit à la formule bien connue [11] :

$$P_0(\theta) = \frac{1}{N^2}\sum_i\sum_j \frac{\sin hr_{ij}}{hr_{ij}}$$

B. Calcul des premiers termes du développement en série de P (θ).

Avant de calculer l'expression complète de $P(\theta)$ dans le cas particulier de l'orientation par un champ électrique, nous allons donner, sans introduire aucune hypothèse supplémentaire quant à la forme des particules et à la nature du champ d'orientation, les premiers termes du développement de $P(\theta)$ en fonction de h.

Ainsi l'expression (I,4) s'écrit :

$$P(\theta) = 1 - \frac{h^2}{2N^2}\sum_i\sum_j \overline{z_{ij}^2} + \dots \qquad \text{(I, 5)}$$

Si on limite la série à ces deux termes l'expression obtenue diffère peu de P (θ) pour des petites valeurs de $\frac{h^2}{2N^2}\sum\overline{z^2_{ji}}$ c'est-à-dire pour des angles d'observation ou des dimensions des particules suffisamment faibles.

Bien qu'à première vue ces conditions semblent assez restrictives, il se trouve qu'expérimentalement elles sont presque toujours vérifiées avec une bonne approximation.

D'autre part un calcul simple montre que :

$$\sum\sum\overline{z_{ij}^2} = 2N\sum\overline{z_i^2} \qquad \text{(I, 6)}$$

en appelant z_i la distance du point M_i au plan passant par le centre de gravité de la particule et perpendiculairement au vecteur $\overrightarrow{s}$, ce qui permet de mettre P (θ) sous la forme :

$$P(\theta) = 1 - \frac{h^2}{N}\sum\overline{z_i^2} \qquad \text{(I, 7)}$$

Il est évident que si les particules sont orientées au hasard :

$$\sum\overline{z_i^2} = \frac{\sum\overline{r_i^2}}{3} = \frac{N}{3}\rho^2 \qquad \text{(I, 8)}$$

où r_i est la distance du point M au centre de gravité et ρ le rayon de giration. On retrouve ainsi la formule de la théorie classique [19] :

$$P_0(\theta) = 1 - h^2\frac{\rho^2}{3} \qquad \text{(I, 9)}$$

Mais supposons qu'il existe un champ d'orientation et examinons les différents cas qui peuvent se présenter.

a) Les particules sont rigides et anisodiamétriques : il n'y a aucune raison pour que $\frac{\sum \overline{z_i^2}}{N} = \frac{r^2}{3}$ et l'on observera une modification de la fonction P (θ).

Considérons alors une direction du champ d'orienration et choisissons trois angles d'observations θ_x, θ_y, et θ_z tels que les vecteurs $\vec{s}$ correspondants forme un trièdre trirectangle.

Appelons $\Delta P(\theta_x)$, $\Delta P(\theta_y)$ et $\Delta P(\theta_z)$ les variations correspondantes de la fonction P(θ). On a d'après la formule (I, 7)

$$\Delta P(\theta_x) = -\frac{h^2}{N}\sum \overline{\Delta x_i^2} = -\left(\frac{4\pi}{\lambda'}\right)^2 \frac{\sin^2\frac{\theta_x}{2}}{N}\sum \overline{\Delta x_i^2} \tag{I. 10}$$

$$\Delta P(\theta_y) = -\frac{h^2}{N}\sum \overline{\Delta y_i^2} = -\left(\frac{4\pi}{\lambda'}\right)^2 \frac{\sin^2\frac{\theta_y}{2}}{N}\sum \overline{\Delta y_i^2}$$

$$\Delta P(\theta_z) = -\frac{h^2}{N}\sum \overline{\Delta z_i^2} = -\left(\frac{4\pi}{\lambda'}\right) \frac{\sin^2\frac{\theta_z}{2}}{N}\sum \overline{\Delta z_i^2}$$

De sorte que

$$\frac{\Delta P(\theta_x)}{\sin^2\frac{\theta_x}{2}} + \frac{\Delta P(\theta_y)}{\sin^2\frac{\theta_y}{2}} + \frac{\Delta P(\theta_z)}{\sin^2\frac{\theta_z}{2}} = -\left(\frac{4\pi}{\lambda'}\right)^2 \frac{\sum \overline{\Delta(x_i^2+y_i^2+z_i^2)}}{N} = 0 \tag{I, 11}$$

b) Les particules sont déformables. Le rayon de giration de la particule peut varier et l'équation (I,11) n'est, en principe, plus vérifiée.

Ces considérations générales nous permettent de tirer les conclusions suivantes, valables quelle que soit la forme des particules et la nature du champ d'orientation :

— les particules seront anisodiamétriques ou déformables, si l'on observe une variation de P(θ),
— si la relation (I, 11) est vérifiée, les particules sont rigides,
— dans le cas contraire les particules sont déformables.

De plus le signe de la différence entre P(θ) et $P_0(\theta)$ indique sans ambiguïté la direction dans laquelle la particule s'est orientée.

Si, par exemple, $P(\theta) - P_0(\theta)$ est positif on est sûr que la particule s'est orientée de telle sorte que le moment d'inertie moyen des particules par rapport au plan perpendiculaire à $\vec{s}$ augmente. Dans le cas contraire la particule s'est disposée de façon que ce moment diminue.

III. CAS PARTICULIER DE SOLUTIONS SOUMISES A UN CHAMP ÉLECTRIQUE

Si nous voulons calculer l'expression complète de P (θ), il nous faut préciser la nature du champ d'orientation et la forme des particules. Par raison de simplicité tant du point de vue expérimental que théorique nous nous limiterons, dans ce travail, à un cas où le mécanisme de l'orientation est bien connu et d'un maniement simple, c'est-à-dire à celui de l'orientation par un champ électrique. De plus nous n'entreprendrons que l'étude de deux cas d'un intérêt fondamental et qui représentent qualitativement tous les cas que nous rencontrerons, à savoir celui du bâtonnet d'épaisseur négligeable, qui est un exemple de particule rigide, et celui de la chaîne de GAUSS qui est un bon modèle pour la plupart des hauts polymères linéaires usuels.

A. Cas des bâtonnets. (*)

1° *Rappel de la fonction de répartition des orientations.*

Nous résumons ici les résultats essentiels rappelés par BENOÎT dans sa thèse ([4]).

La fonction de répartition possédant la symétrie de révolution autour de la direction du champ électrique, ne dépendra que des angles φ que font les axes des bâtonnets avec le vecteur $\vec{e}$.

Nous appellerons $f(\varphi) \sin \varphi d\varphi$ la probabilité de trouver une valeur de φ comprise entre φ et $\varphi + d\varphi$ et nous poserons :

$$\rho(\varphi) = 4\pi f(\varphi) \tag{I, 12}$$

Par conséquent dans un milieu non orienté :

$$\rho(\varphi) = 1.$$

On peut toujours mettre ρ (φ) sous la forme d'un développement en série de fonctions sphériques et poser :

$$\rho(\varphi) = 1 + \sum_1^\infty a_n P_n(\cos\varphi) \tag{I, 13}$$

où $P_n(\cos\varphi)$ est le polynôme de LEGENDRE d'ordre *n*

(*) Nous avons déjà publié quelques uns de ces résultats en même temps que d'autres relatifs au cas où l'orientation est due à un champ hydrodynamique ([51], [52]).

et a_n un coefficient qui dépend des caractéristiques électriques des particules et de la valeur du champ électrique. Lorsque ce dernier est suffisamment faible, la série converge rapidement et l'on peut limiter le développement de $\rho(\varphi)$ à ses deux premiers termes.

Ainsi, en supposant que le bâtonnet possède deux polarisabilités principales α et β différentes, dirigées l'une suivant son axe, l'autre perpendiculairement et en supposant de plus que son moment permanent μ est porté lui aussi par l'axe du bâtonnet BENOÎT aboutit aux expressions suivantes :

$$a_1 = \frac{\mu}{KT} e \qquad a_2 = \frac{e^2}{3}\left(\frac{\mu^2}{K^2T^2} + \frac{\alpha-\beta}{KT}\right) \qquad (I, 14)$$

où K est la constante de BOLTZMANN et T la température absolue.

2° *Calcul de l'intensité diffusée.*

Considérons un système d'axes trirectangulaires $Oxyz$ (fig. 1) tel que l'axe Oz coïncide avec la direction du vecteur $\vec{s}$ et que le plan Oxz contienne la direction $\vec{e}$ du champ électrique. Soit φ' l'angle compris entre l'axe $\vec{L}$ du bâtonnet et le vecteur s, α l'angle défini par les deux vecteurs $\vec{e}$ et $\vec{s}$ et ω l'angle que font entre eux la projection de $\vec{L}$ sur Oxy et Oy.



Fig. 1.

Ces angles sont reliés par la relation :

$$\cos\varphi = \sin\alpha \sin\varphi' \sin\omega + \cos\alpha \cos\varphi' \qquad (I, 15)$$

Pour calculer l'intensité diffusée nous partirons de l'équation (I, 3) qui, puisque tous les vecteurs $\vec{r}_{ij}$ ont même direction, se met sous la forme :

$$P(\theta) = \frac{1}{2\pi L^2}\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi}\int_0^{L} (L-r) \cos(hr\cos\varphi')\,\rho(\varphi)\sin\varphi'\,d\varphi'\,d\omega\,dr \qquad (I, 16)$$

Après intégration par rapport à r il vient :

$$P(\theta) = \frac{1}{4\pi}\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} \frac{\sin^2(v\cos\varphi')}{v^2\cos^2\varphi'}\,\rho(\varphi)\sin\varphi'\,d\varphi'\,d\omega \qquad (I, 17)$$

où v est égal à : $\frac{hL}{2}$

En remplaçant ρ par sa valeur tirée de l'équation (I, 13) on peut écrire :

$$P(\theta) = P_0(\theta) + \sum_1^{\infty} \frac{a_n}{4\pi}\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} \frac{\sin^2(v\cos\varphi')}{v^2\cos^2\varphi'} P_n(\cos\varphi) \sin\varphi'\,d\varphi'\,d\omega \qquad (I, 18)$$

où $P_0(\theta)$ est, rappelons-le, l'intensité diffusée en l'absence du champ électrique, c'est-à-dire dans le cas des bâtonnets ([12]) :

$$P_0(\theta) = \frac{1}{v}\int_0^{2v} \frac{\sin u}{u}\,du - \left(\frac{\sin v}{v}\right)^2 \qquad (I, 19)$$

Pour des taux d'orientation suffisamment faibles, nous avons vu que l'on pouvait négliger les coefficients d'ordre supérieur à deux, on sait d'autre part que :

$$P_1(\cos\varphi) = \cos\varphi \quad \text{et} \quad P_2(\cos\varphi) = \frac{1}{2}(3\cos^2\varphi - 1) \qquad (I, 20)$$

On obtient donc finalement :

$$\Delta P(\theta) = P(\theta) - P_0(\theta) = \frac{3}{4}(1 - 3\cos^2\alpha)\left(\frac{\mu^2}{3K^2T^2} + \frac{\alpha-\beta}{3KT}\right) e^2 F(v) \qquad (I, 21)$$

avec : $F(v) = \frac{P_0(\theta)}{3} + \frac{\sin 2v}{4v^3} - \frac{1}{2v^2}$

Enfin dans le cas où l'on peut considérer que v est petit, $\Delta P(\theta)$ se réduit à :

$$\Delta P(\theta) = \frac{1}{45}(1 - 3\cos^2\alpha)\left(\frac{\mu^2}{3K^2T^2} + \frac{\alpha-\beta}{3KT}\right) e^2 v^2 \qquad (I, 22)$$

3° *Discussion des résultats.*

En appliquant les résultats des raisonnements du chapitre précédent, on voit tout de suite que pour

des angles d'observation θ petits, les variations $\Delta_{//} P$ et $\Delta_{\perp} P$ correspondant aux cas où $\vec{e}$ est parallèle ou perpendiculaire à $\vec{s}$ sont liées par la relation :

$$\Delta_{//} P + 2 \Delta_{\perp} P = 0 \qquad \text{(I, 23)}$$

Or la formule (I, 21) montre que cette relation est valable quelle que soit la taille des bâtonnets et quel que soit l'angle d'observation. Pour illustrer ce résultat nous avons reporté, comme c'est l'habitude ([55]), les courbes représentatives de $P^{-1}(\theta)$ en fonction de $\frac{h^2 L^2}{12}$ correspondant aux cas où $\vec{e}$ est parallèle ou perpendiculaire au vecteur $\vec{s}$ $\left(\alpha = 0,\ \alpha = \frac{\pi}{2}\right)$ (fig. 2) et ceci pour une valeur arbitraire et positive de a_2.

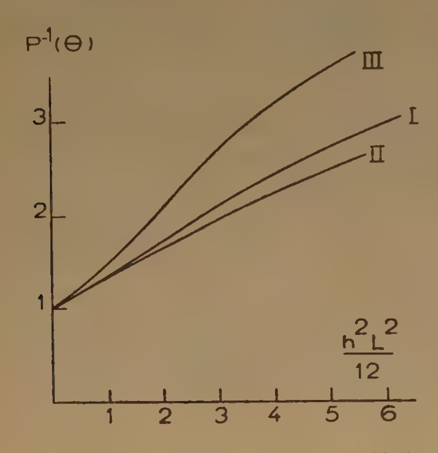


Fig. 2. — $P^{-1}(\theta)$ en fonction de $\frac{h^2 L^2}{12}$

I pour des bâtonnets non orientés
II pour des bâtonnets orientés dans un champ électrique perpendiculaire au vecteur $\vec{s}$
III pour des bâtonnets orientés dans un champ électrique parallèle au vecteur $\vec{s}$.

Nous avons aussi tracé sur ce graphique la courbe $P_0^{-1}(\theta)$ correspondant au cas d'un milieu non orienté. Pour une valeur arbitraire de α la courbe représentative sera comprise entre les deux courbes extrêmes.

Si l'on porte pour une valeur de v donnée (fig. 3) P en fonction de α, la variation est sinusoïdale et de période π. On voit que, pour mettre l'effet en évidence, il est avantageux de placer le champ électrique de telle sorte que $\alpha = 0$.

La différence ΔP étant proportionnelle à a_2, qui lui-même est proportionnel au carré du champ appliqué, l'effet, comme il fallait s'y attendre, est proportionnel au carré du champ.

Donnons d'autre part à α une valeur déterminée, $\pi/2$ par exemple. Si la particule ne porte qu'un moment permanent, ou si ce moment est de beaucoup supé-

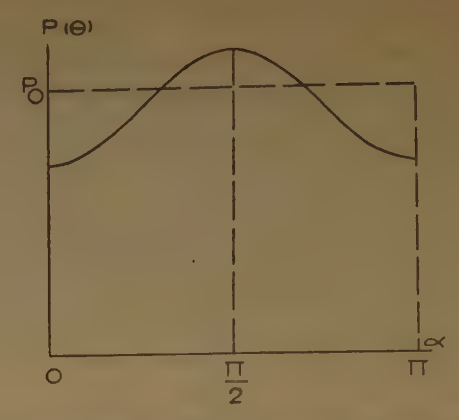


Fig. 3. — Variations de $P(\theta)$ en fonction de la direction du champ électrique d'orientation.

rieur au moment induit, a_2 et par conséquent ΔP sont positifs.

Si par contre la particule ne porte pas de moment permanent, a_2, et par suite ΔP peuvent être soit positifs soit négatifs, suivant le signe de la différence $(\alpha - \beta)$.

Sachant que l'effet est produit par un moment permanent ou par un moment induit, la détermination de a_2 permettra en utilisant la formule (I, 14) de calculer, soit μ, soit $(\alpha - \beta)$.

Cependant, comme dans l'effet KERR, nous ne pouvons distinguer les deux mécanismes d'orientation, à moins d'étudier le phénomène en fonction de la température.

Nous avons jusqu'ici étudié le cas du régime permanent mais le calcul s'étend sans difficulté au cas des régimes non permanents.

Ainsi PETERLIN ([43]) a calculé la valeur du coefficient a_2 dans le cas où on applique à la solution un champ sinusoidal de pulsation ω. Nous obtenons alors pour ΔP, quelle que soit α, l'expression :

$$\Delta P = \Delta P_0 \left[\frac{1}{1 + \frac{9}{4}\omega^2 \tau^2} + \frac{\cos(2\omega t - \delta_2)}{\sqrt{1 + \omega^2 \tau^2}\sqrt{1 + \frac{9}{4}\omega^2 \tau^2}} \right] \qquad \text{(I, 24)}$$

où $\tau = \frac{1}{3D}$ (D étant la constante de diffusion de rotation des bâtonnets en solution) et où δ_2 est définie par la relation $\operatorname{tg} \delta_2 = \frac{5\omega\tau}{2 - 3\omega^2\tau^2}$, si l'orientation est produite par un moment permanent; alors qu'elle est de la forme :

$$\Delta P = \Delta P_0 \left[1 + \frac{\cos(2\omega t - \delta_1)}{\sqrt{1 + \omega^2 \tau^2}} \right] \qquad \text{(I, 25)}$$

où δ_1 est défini par la relation $\operatorname{tg} \delta_1 = \omega\tau$, si l'orientation est due à un moment induit.

Dans les expressions (I, 24) et (I, 25) ΔP_0 est la variation qui serait produite par un champ électrique continu d'intensité égale à l'intensité efficace du champ appliqué.

Enfin, lorsqu'on suit la variation de ΔP après suppression du champ appliqué, on obtient :

$$\Delta P = \Delta P_0 e^{-6Dt} \qquad \text{(I, 26)}$$

ΔP_0 étant cette fois la valeur de ΔP au moment de la suppression du champ.

B. Cas des molécules en chaîne ([53]).

1° *Introduction.*

Afin de pouvoir jeter les bases d'une explication théorique des phénomènes, lorsque les particules sont des macromolécules en chaîne, nous prendrons le modèle le plus simple : une chaîne formée de N chaînons identiques de longueur *a*, petite devant la longueur d'onde de la lumière.

En l'absence de champ électrique l'orientation d'un chaînon est indépendante des orientations de tous les autres chaînons.

Nous supposerons que, sous l'action du champ d'orientation, chacun de ces chaînons peut être orienté, soit qu'il porte un moment permanent, soit qu'il porte un moment induit.

Pour des raisons de simplicité, nous admettrons que le moment permanent et l'axe de l'ellipsoïde de polarisabilité (supposé de révolution) sont dirigés selon l'axe du chaînon.

Cette hypothèse permet de simplifier considérablement les calculs, et il est probable qu'elle n'influe par sur l'allure générale des résultats.

De plus, nous distinguerons deux cas limites. Dans le premier, nous supposerons que chaque chaînon peut effectivement prendre, par suite de l'agitation thermique, toutes les orientations possibles par rapport à ses voisins : c'est la chaîne à rotations internes libres. Dans une telle chaîne, le champ électrique oriente chaque chaînon comme s'il était seul et la statistique des configurations prises par la chaîne est modifiée.

Dans le second cas, par contre, nous supposerons que les rotations sont entièrement bloquées. Chaque chaîne présente une seule configuration qui est une ligne brisée dont les segments ont des orientations distribuées au hasard. Dans le champ électrique, la chaîne s'oriente en bloc comme une particule rigide. Il est évident que l'effet d'orientation moyenne ainsi produit, dépend de la distribution des configurations dans l'assemblée des molécules en solution. Nous supposerons que cette distribution est la même que celle que l'on observe, au cours du temps, en l'absence de champ d'orientation, pour une seule molécule comportant en même nombre les mêmes éléments, mais où ceux-ci sont mobiles les uns par rapport aux autres avec rotations libres.

Il faut remarquer d'ailleurs que, si le champ électrique varie de façon suffisamment rapide pour que la molécule à rotations libres ne puisse passer d'une configuration à une autre, elle se conduira comme une chaîne bloquée. Il semble ainsi qu'une étude en fonction de la fréquence d'un courant alternatif par exemple puisse permettre d'atteindre les ordres de grandeur des temps de relaxation relatifs au mouvement microbrownien des chaînons engagés dans la chaîne.

Ayant souligné cette extension possible de nos recherches, nous nous sommes contentés ici de nous placer dans le cas du régime permanent, dont l'étude préalable est de toute façon nécessaire.

2° *Etude des configurations des chaînes macromoléculaires soumises à un champ électrique* (*).

a) Pelote statistique à rotations internes libres.

Rapportons la chaîne à un système d'axes de coordonnées trirectangulaires OXYZ (fig. 4) tels

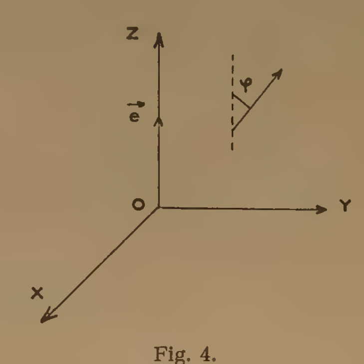


Fig. 4.

que OZ coïncide avec la direction du champ électrique $\vec{e}$. Considérons un chaînon dont l'axe fait avec OZ un angle φ.

D'après les hypothèses faites, la distribution des valeurs de φ est la même que celle que nous avons calculée pour les bâtonnets. Elle est donc également donnée par la fonction de répartition $\rho(\varphi)$.

Connaissant cette fonction, il est possible de calculer les quantités :

$$\overline{\cos\varphi} = \frac{1}{2}\int_0^{\pi} \rho(\varphi)\cos\varphi \sin\varphi \, d\varphi \qquad \text{(I, 27)}$$

(*) Quelques uns des résultats qui vont suivre ont déjà été publiés par d'autres auteurs (29), qui d'ailleurs n'ont pas utilisé pour leur démonstration les mêmes méthodes que nous.

et $$\overline{\cos^2 \varphi} = \frac{1}{2} \int_0^{\pi} \rho(\varphi) \cos^2 \varphi \sin \varphi \, d\varphi \quad (I, 28)$$

Il nous faut maintenant exprimer la probabilité $W(\vec{r})\vec{dr}$ pour que l'écart entre les extrémités de la chaîne soit compris entre $\vec{r}$ et $\vec{r} + \vec{dr}$.

Considérons pour cela la projection de la chaîne sur l'axe OZ. On a une série de bonds de longueur $a \cos \varphi$. Si nous portons notre attention sur un bond de longueur donnée : $a' = a . \cos \varphi$, la probabilité que ce bond se fasse dans le sens positif de l'axe OZ est :

$$q = \frac{\rho(\varphi)}{\rho(\varphi) + \rho(\pi - \varphi)} \quad (I, 29)$$

La probabilité pour que le bond se fasse dans le sens négatif est donc : $(1 - q)$.

En conduisant la suite des calculs comme dans le cas classique d'une chaîne non orientée, on montre que la probabilité de trouver le $p^{\text{ième}}$ bond de longueur a' à' une distance Z de l'origine est :

$$W'(Z)\, dZ = \sqrt{\frac{1}{2\pi\lambda'^2}}\, e^{-\frac{Z^2}{2\lambda'^2}} [4q(1-q)]^{\frac{p}{2}} \left[\frac{q}{1-q}\right]^{\frac{Z}{2a}} dZ \quad (I, 30)$$

avec $$\lambda'^2 = p\, a'^2$$

Après intégration par rapport à toutes les longueurs de bonds possibles, on obtient la probabilité de trouver les cotes des deux extrémités à une distance l'une de l'autre comprise entre Z et Z + dZ :

$$W(Z)\, dZ = A\, e^{-\frac{(Z - Z_0)^2}{2\lambda_Z^2}} dZ \quad (I, 31)$$

avec $Z_0 = N\overline{a_Z} = N\overline{a \cos \varphi}$ $\quad \lambda_Z^2 = N\overline{a_Z^2} = Na^2\, \overline{\cos^2 \varphi}$

A étant une constante de normation.

Projetons ensuite la chaîne sur le plan XOY. Dans ce plan, les orientations des chaînons se suivent au hasard de sorte que la fonction cherchée s'écrit :

$$W(\vec{r})\, \vec{dr} = A\, e^{-\left[\frac{X^2 + Y^2}{\lambda_{XY}^2} + \frac{(Z - Z_0)^2}{2\lambda_Z^2}\right]} dX\, dY\, dZ \quad (I, 32)$$

avec $$\lambda_{XY}^2 = N\overline{a_{XY}^2} = Na^2 (1 - \overline{\cos^2 \varphi})$$

Si nous considérons enfin un axe Oz faisant avec la direction du champ électrique $\vec{e}$ un angle α, on en déduit que la probabilité $W_{ij}(z)\, dz$ de trouver la projection sur Oz de deux chaînons i et j à une distance z_{ij} comprise entre z et $z + dz$, est

$$\boxed{W_{ij}(z)\, dz = A\, e^{-\frac{(z - z_0)^2}{2\lambda_p^2}} dz} \quad (I, 33)$$

où

$$\lambda_p^2 = pa^2 \left[\frac{\sin^2 \alpha}{2} + \left(\cos^2 \alpha - \frac{\sin^2 \alpha}{2}\right) \overline{\cos^2 \varphi}\right]$$

et

$$z_0 = p\, a\, \overline{\cos \varphi} \cos \alpha$$

p étant le nombre de chaînons séparant les éléments i et j(*).

b) Pelotes statistiques à rotations internes bloquées.

Jusqu'à présent nous avons traité conjointement le cas où la particule porte un moment permanent et celui où elle porte un moment induit.

Pour les molécules à rotations internes bloquées, nous nous limiterons toutefois à des chaînes portant un moment permanent. En effet, si la molécule est flexible la variation d'intensité diffusée provient aussi bien de l'orientation de la molécule que de sa déformation. Mais dans le cas de la molécule à rotations internes bloquées, cette variation ne peut provenir que d'un changement de l'orientation moyenne, de telle sorte que l'effet sera petit, si l'orientation est due à un moment induit et n'aura guère de chances d'être mesurables.

Dans ce cas, la fonction de répartition $\rho(\psi)$ de l'angle ψ que fait le segment reliant les extrémités de la molécule avec la direction $\vec{e}$ du champ électrique se calcule à partir de l'énergie E (ψ) de la molécule en appliquant la formule de BOLTZMANN :

$$\rho(\psi) = 2 \frac{e^{-\frac{E(\psi)}{KT}}}{\int_0^{\pi} e^{-\frac{E(\psi)}{KT}} \sin \psi \, d\psi} \quad (I, 34)$$

Or, comme nous avons admis que chaque chaînon portait un moment dirigé suivant sa direction et que tous les moments étaient orientés dans le même sens, le moment résultant $\vec{\mu}$ de la molécule est lié au vecteur $\vec{r}$ joignant ses extrémités par la relation :

$$\vec{\mu} = \eta \vec{r} \quad (1, 35)$$

où η n'est autre que le moment porté par une chaîne de longueur unité.

Dans ces conditions, la formule (I, 34) peut se mettre sous la forme :

$$\rho(\psi) = \frac{2\, e^{-\frac{\eta \vec{r} \vec{e}}{KT}}}{\int_0^{\pi} e^{\frac{\eta \vec{r} \vec{e}}{KT}} \sin \psi \, d\psi} \quad (I, 36)$$

En posant $\frac{\eta\, e}{KT} = \nu$ et en supposant le taux d'orientation suffisamment faible pour pouvoir limiter le

(*) La théorie des chaînes de MARKOV telle qu'elle est exposée dans une publication de CHANDRASEKHAR (10) permettrait également d'obtenir ce résultat.

développement de l'exponentielle à ses deux premiers termes, on peut encore écrire :

$$\rho(\psi) = 1 + \nu r \cos\psi + \nu^2 \frac{r^2}{2}\left(\cos^2\psi - \frac{1}{3}\right) \quad \text{(I, 37)}$$

Rapportons ensuite la molécule à un système d'axes trirectangulaires OXYZ, où O est l'origine du premier chaînon de la molécule et où OZ coïncide avec la direction du champ électrique $\vec{e}$ (fig. 5)

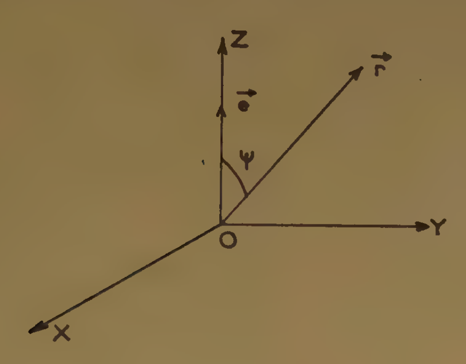


Fig. 5.

et considérons toutes les molécules de l'assemblée correspondant à un écart final r et à un angle ψ donnés.

De sorte que la probabilité de trouver à la fois Z, r et ψ est donnée par :

$$W(Z, r, \psi)\, dZ dr d\psi = A r^2 e^{-\frac{r^2}{2\lambda^2}} e^{-\frac{1}{2\Lambda^2}\left[Z - \frac{rp}{N}\cos\psi\right]} \left[1 + \nu r \cos\psi + \frac{\nu^2 r^2}{2}\cdot\left(\cos^2\psi - \frac{1}{3}\right)\right] \sin\psi\, d\psi\, dr dZ \quad \text{(I, 39)}$$

En intégrant par rapport à r et ψ il vient :

$$W(Z)\, dZ = A e^{-\frac{3Z^2}{pa^2}}\left[1 + \nu z + \frac{\nu^2}{3}\left(Z^2 - \frac{pa^2}{3}\right)\right] dZ \quad \text{(I, 40)}$$

Par un raisonnement analogue, on trouve la probabilité pour que la distance entre la projection du $p^{\text{ième}}$ élément sur OY et l'origine soit comprise entre Y et Y + dY :

$$W(Y)\, dY = A e^{-\frac{3Y^2}{2pa^2}}\left[1 - \frac{\nu^2}{6}\left(Y^2 - \frac{pa^2}{3}\right)\right] dY \quad \text{(I, 41)}$$

Remarquons que W(Z) et W(Y) ne dépendent que du nombre d'éléments p qui séparent le $p^{\text{ième}}$ chaînon du premier.

Étant alors donné un axe quelconque Oz faisant avec OZ un angle α, on déduit des formules (I, 40) et (I, 41) la probabilité W(z)dz de trouver les projections des éléments i et j sur Oz à une distance comprise entre z et $z + dz$:

$$W_{ij}(z)\, dz = A e^{-\frac{3z^2}{2pa^2}}\left\{1 + \nu z \cos\alpha + \frac{\nu^2}{6}\left[(3\cos^2\alpha - 1)\cdot\left(z^2 - \frac{pa^2}{3}\right)\right]\right\} dz \quad \text{(I, 42)}$$

La probabilité de trouver le $p^{\text{ième}}$ élément à la cote Z est donnée par :

$$W_{r,\psi}(Z)\, dZ = A e^{-\frac{1}{2\Lambda^2}\left(Z - \frac{rp}{N}\cos\psi\right)^2} dZ$$

où Λ se calcule à partir de la relation $\Lambda^2 = \dfrac{a^2 p(N - p)}{3}$

et où A représente une constante de normation.

De même la probabilité de trouver une chaîne correspondant à des valeurs de r et ψ données est :

$$W(r, \psi)\, dr\, d\psi = A r^2 e^{-\frac{r^2}{2\lambda^2}}\left[1 + \nu r \cos\psi + \frac{\nu^2 r^2}{2}\left(\cos^2\psi - \frac{1}{3}\right)\right] \sin\psi\, dr\, d\psi \quad \text{(I, 38)}$$

3° *Calcul de l'intensité diffusée.*

Connaissant la fonction W(z), il est facile de calculer la fonction P (θ) qui lui correspond. En effet, la quantité $\overline{\cos hz_{ij}}$ de la formule (I, 4) est donnée par la relation :

$$\overline{\cos hz_{ij}} = \int_0^\infty \cos hz\, W_{ij}(z)\, dz \quad \text{(I, 43)}$$

a) *Pelotes statistiques à rotations internes libres.*

En introduisant la fonction $W_{ij}(z)$ (I, 33) correspondant au cas de la chaîne à rotations internes libres, l'équation (I, 4) s'écrit :

$$P(\theta) = \frac{A}{N^2}\sum_i \sum_j \int_0^\infty \cos hz\, e^{-\frac{(z - z_0)^2}{2\lambda_p^2}}\, dz \quad \text{(I, 44)}$$

ce qui conduit, tous calculs faits, à :*

$$P(\theta) = \frac{2}{(u^2 + v^2)^2}\left\{e^{-u}\left[(u^2 - v^2)\cos v - 2uv \sin v\right] - (u^2 - v^2) + u(u^2 + v^2)\right\} \quad \text{(I, 45)}$$

où

$$\lambda^2 = N\frac{a^2}{3}$$

(*) Cette formule que nous avons publiée dès 1954 ([58]) a depuis été retrouvée indépendamment de nous par A. Isihara R. Koyama, N. Yamada et A. Nishioka J. Polym. Sc. 1955 17, 341.

où l'on a posé :

$$u = \frac{h^2 \lambda_N^2}{2} \quad \text{et} \quad v = h\, z_0$$

rappelons que :

$$\lambda_N^2 = Na^2 \left[\frac{\sin^2 \alpha}{2} + \left(\cos^2 \alpha - \frac{\sin^2 \alpha}{2} \right) \overline{\cos^2 \varphi} \right]$$

$$z_0 = Na\, \overline{\cos \varphi} \cos \alpha$$

avec

$$u = h^2 \frac{Na^2}{6}$$

et(12)

$$P_0(\theta) = \frac{2}{u^2} (e^{-u} - 1 + u) \qquad \text{(I, 51)}$$

de sorte que $P(\theta) - P_0(\theta)$ est égal à :

$$\Delta P = P(\theta) - P_0(\theta) = -\frac{2 v^2}{3} \left(\frac{Na^2}{3} \right) \frac{3 \cos^2 \alpha - 1}{u^3} \left[e^{-u} (u^2 + 4u + 6) - 6 + 2u \right] \qquad \text{(I, 52)}$$

L'expression de $P(\theta)$ mise sous la forme (I, 45) a l'inconvénient de ne pas faire apparaître de façon explicite l'influence de l'angle d'observation θ, du degré de polymérisation N et des facteurs d'orientation et de déformation. Aussi nous la modifierons en posant :

$$u = w N l_1$$

avec

$$w = h^2 \frac{a^2}{6} ; \quad l_1 = 3 \left[\frac{\sin^2 \alpha}{2} + \left(\cos^2 \alpha - \frac{\sin^2 \alpha}{2} \right) \overline{\cos^2 \varphi} \right] \qquad \text{(I, 46)}$$

et

$$v = \sqrt{w}\, l_2 N$$

avec

$$l_2 = \sqrt{6} \cos \alpha\, \overline{\cos \varphi}$$

Il vient alors :

$$P(\theta) = \frac{2}{w^2 N^4 (w l_1^2 + l_2^2)^2} \{ e^{-wNl_1} [w N^2 (w l_1^2 - l_2^2) \cos (N l_2 \sqrt{w}) - 2 N^2 w^{\frac{3}{2}} l_1 \sin (N l_2 \sqrt{w})] - w N^2 (w_1^2 - l_2^2) + w^2 N^3 l_1 (w l_1^2 + l_2^2) \} \qquad \text{(I, 47)}$$

qui se réduit pour les faibles valeurs de w à :

$$P(\theta) = 1 - \frac{h^2}{6} \left(\lambda_N^2 + \frac{z_0^2}{2} \right) = 1 - \frac{N w}{3} \left(l_1 + \frac{N l_2^2}{4} \right) \qquad \text{(I, 48)}$$

b) Pelotes statistiques à rotations internes bloquées.

Ici $W_{ij}(z)\, dz$ est donné par la relation (I, 42) et cette fois l'équation (I, 4) s'écrit

$$P(\theta) = \frac{A}{N^2} \sum_i \sum_j \int_0^\infty \cos hz\, e^{-\frac{3z}{2pa^2}} \left\{ 1 + vz \cos \alpha + \frac{v^2}{6} \left[(3 \cos^2 \alpha - 1) \cdot \left(z^2 - \frac{pa^2}{3} \right) \right] \right\} dz \qquad \text{(I, 49)}$$

qui conduit après intégration au résultat suivant :

$$P(\theta) = \frac{2}{u^2} (e^{-u} - 1 + u) - \frac{2 v^2}{3} \frac{Na^2}{3} \frac{(3 \cos^2 \alpha - 1)}{u^3} \left[e^{-u} (u^2 + 4u + 6) - 6 + 2u \right] \qquad \text{(I, 50)}$$

En limitant $P(\theta)$ à ses premiers termes et en remplaçant v par sa valeur, il reste :

$$\Delta P = -\frac{h^2}{6} \left(\frac{Na^2}{3} \right)^2 \cdot \frac{\eta_1^2 e^2}{K^2 T^2} \left(\frac{3 \cos^2 \alpha - 1}{6} \right) \qquad \text{(I, 53)}$$

4° *Discussion.*

Pour mieux saisir la signification des résultats que nous venons d'exposer, utilisons la représentation graphique et discutons successivement les cas envisagés.

Nous nous bornerons à examiner le comportement de la fonction $P(\theta)$ pour les valeurs des angles α égales à 0 et à $\frac{\pi}{2}$. Ces angles correspondent aux positions extrêmes des courbes représentatives.

a) Cas des pelotes statistiques à rotations internes bloquées.

Nous discuterons rapidement le cas des molécules en chaînes rigides, car les résultats sont qualitativement identiques à ceux obtenus dans le cas des bâtonnets (fig. 6). En particulier on a toujours quel que soit θ :

$$\Delta_{/\!/} P + 2 \Delta_{\perp} P = 0 \qquad \text{(I, 54)}$$

Fig. 6. — $P^{-1}(\;)$ en fonction de $\frac{h^2\, Na^2}{6}$ pour des chaînes à rotations internes bloquées.
I sans champ d'orientation
II avec un champ électrique de direction perpendiculaire au vecteur $\vec{s}$.
III avec un champ électrique de direction parallèle au vecteur $\vec{s}$.

Les formules (I, 52) et (I, 53) montrent d'autre part que ΔP est proportionnel au carré du champ et au carré du nombre N de chaînons contenu dans la chaîne. La grandeur de l'effet croît donc rapidement avec la masse moléculaire.

Ajoutons que la comparaison des valeurs de ΔP pour des bâtonnets (I, 22) et pour des chaînes à rotations internes bloquées (I, 53) de même rayon de giration et de même moment électrique montre qu'elles sont du même ordre de grandeur.

b) Cas des pelotes statistiques à rotations internes libres.

Dans un but de clarté, nous séparerons le cas de l'orientation par moment induit du cas de l'orientation par moment permanent.

Orientation par moment induit.

Nous appellerons α_0 et β_0 les polarisabilités électriques principales de l'élément statistique. L'énergie d'un tel élément se met alors sous la forme :

$$E(\varphi) = \frac{e^2}{2}(\alpha_0 \cos^2\varphi + \beta_0 \sin^2\varphi). \qquad (I, 55)$$

et les relations (I, 27), (I, 28) et (I, 36) conduisent aux résultats bien connus :

$$\overline{\cos\varphi} = 0$$
$$\overline{\cos^2\varphi} = \frac{1}{3} + \frac{2}{45}\frac{\alpha_0 - \beta_0}{KT}e^2 \qquad (I, 56)$$

de sorte que l'équation (I, 44) se réduit à :

$$\boxed{P(\theta) = \frac{2}{u^2}[e^{-u} - 1 + u]} \qquad (I, 57)$$

où

$$u = \frac{h^2\lambda_N^2}{2} \quad \text{avec} \quad \lambda_N^2 = Na^2\left[\frac{1}{3} + \frac{(3\cos^2\alpha - 1)}{45}\frac{(\alpha_0 - \beta_0)}{KT}e^2\right]$$

La formule (I, 57) est formellement identique à celle qui donne $P_0(\theta)$, on a simplement multiplié dans cette dernière la variable par le coefficient l_1 :

$$l_1 = 1 + \frac{(3\cos^2\alpha - 1)}{15}\frac{\alpha_0 - \beta_0}{KT}e^2$$

La courbe représentative de $P^{-1}(\theta)$ se déduit donc de la courbe $P_0^{-1}(\theta)$ en modifiant dans le même rapport l'échelle des abcisses.

A titre d'exemple, nous avons reporté sur la figure 7 les résultats que l'on obtiendrait dans un champ donné pour différentes valeurs de α.

Ce n'est que pour les petits angles d'observation que l'effet est proportionnel au carré du champ.

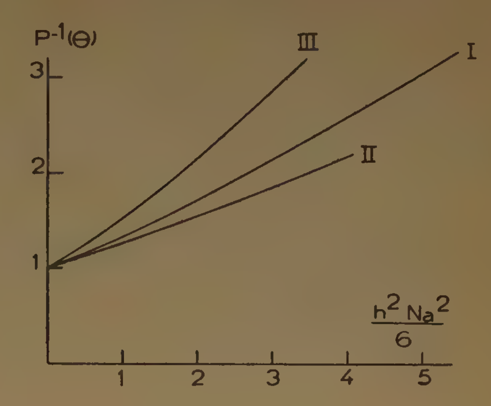


Fig. 7. — Variation de $P^{-1}(\theta)$ en fonction de $\frac{h^2Na^2}{6}$ pour des chaînes à rotations internes libres et à moment électrique induit.
I sans champ d'orientation
II avec un champ électrique de direction perpendiculaire au vecteur $\vec{s}$.
III avec un champ électrique de direction parallèle au vecteur $\vec{s}$.

En effet dans ce cas on a :

$$\boxed{\Delta P(\theta) = -\frac{h^2}{6}Na^2\left(\frac{3\cos^2\alpha - 1}{45}\right)\left(\frac{\alpha_0 - \beta_0}{KT}\right)e^2} \qquad (I, 58)$$

Dans ce domaine on voit d'autre part que :

$$\Delta_{/\!/}P + 2\Delta_{\perp}P = 0 \qquad (I, 59)$$

Ainsi les molécules à rotations libres et dont les chaînons ne portent que des moments induits se comportent ici comme des particules rigides. Toutefois il sera facile de les distinguer des molécules à rotations internes bloquées. En effet, dans le premier cas ΔP est proportionnel à N, donc à la masse moléculaire, alors que dans le cas des molécules rigides, comme nous l'avons vu, ΔP est porportionnel au carré de N.

La formule (I, 58) montre aussi que $\Delta_{/\!/}P$ peut être positif ou négatif suivant le signe de la différence

$$(\alpha_0 - \beta_0).$$

Orientation par moment permanent.

Si les chaînons de la molécule à rotations internes libres portent un moment permanent μ_0 dirigé selon leur axe, l'énergie de ces chaînons est de la forme :

$$E(\varphi) = e\,\mu_0\cos\varphi \qquad (I, 60)$$

On en déduit :

$$\overline{\cos\varphi} = \frac{\mu_0 e}{3\,KT}$$

$$\overline{\cos\varphi}^2 = \frac{1}{3} + \frac{2}{45}\frac{\mu_0^2 e^2}{K^2 T^2}$$

On remarque que pour un champ électrique donné, $\overline{\cos\varphi}^2$ et $\overline{\cos^2\varphi} - \frac{1}{3}$ sont des quantités du même ordre de grandeur, on doit donc supprimer dans l'équation (I, 45) le terme en N quand il y a un terme en N^2 puisque les formules ne sont valables que lorsque N est grand.

Pour les deux cas particuliers $\alpha = 0$ et $\alpha = \frac{\pi}{2}$, il vient donc :

$$\Delta_{//} P = -\frac{h^2}{6}\frac{N^2 a^2}{2}\left(\frac{\mu_0 e}{3\,KT}\right)^2 \qquad \text{(I, 61)}$$

$$\Delta_{\perp} P = \frac{h^2}{6} Na^2 \frac{1}{45}\frac{\mu_0^2 e^2}{K^2 T^2} \qquad \text{(I, 62)}$$

donc

$$\frac{\Delta_{//} P}{\Delta_{\perp} P} = -\frac{5\,N}{2} \qquad \text{(I, 63)}$$

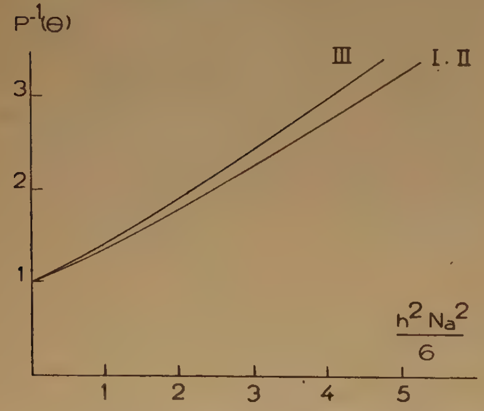


Fig. 8. — Variation de $P^{-1}(\theta)$ en fonction de $\frac{h^2 Na^2}{6}$ pour des chaînes à rotations internes libres et à moment électrique permanent.
I sans champ d'orientation.
II avec un champ électrique de direction perpendiculaire au vecteur $\vec{s}$.
III avec un champ électrique de direction parallèle au vecteur $\vec{s}$.

Par conséquent $\Delta_{\perp}$ P est pratiquement négligeable devant $\Delta_{//}$ P. C'est ce qui ressort également de la figure 8 qui représente la variation de $P^{-1}(\theta)$ en fonction de h^2 pour $\alpha = 0$ et $\alpha = \frac{\pi}{2}$. La courbe pour $\alpha = \frac{\pi}{2}$ se confond pratiquement avec la courbe classique correspondant au cas où il n'y a pas d'orientation.

Conclusion.

Pour récapituler brièvement cette discussion, on peut dire que les résultats expérimentaux permettent, en principe, de distinguer les 3 cas étudiés :

1. Si $\frac{\Delta_{//} P}{\Delta_{\perp} P} = -2$, la chaîne est bloquée à condition que l'effet soit proportionnel à N^2, tandis qu'elle est à rotations internes libres et orientées par moment induit, lorsque l'effet est proportionnel à N;

2. Si $\frac{\Delta_{//} P}{\Delta_{\perp} P}$ est grand par rapport à 2, la chaîne est à rotations internes libres et orientée par moment permanent.

Nous pouvons donc distinguer entre la simple orientation et l'orientation avec déformation de la molécule sous l'action du champ électrique. Mais il est évident que, pour être complet, il faudrait également traiter le cas d'un champ électrique fonction du temps afin de faire le pont entre les cas extrêmes envisagés, ainsi que nous l'avons déjà fait remarquer.

IV. REMARQUES GÉNÉRALES

A. Remarques sur la polydispersité.

Dans ce qui précède, nous avions supposé que le milieu en étude contenait des molécules toutes identiques. Nous allons indiquer comment la théorie peut être étendue au cas des milieux polydispersés.

Zimm ([55]) a montré que pour un système polydispersé, caractérisé par sa fonction de distribution en poids, $f(N)\,dN$, c'est-à-dire la fraction en masse de produit de degré de polymérisation compris entre N et $N + dN$, $P(\theta)$ est donné par l'expression suivante :

$$P(\theta) = \frac{\int N f(N) P(\theta)\, dN}{\int N f(N)\, dN} \qquad \text{(I, 64)}$$

où N est une quantité proportionnelle au poids moléculaire. On prendra pour un bâtonnet sa longueur L, par exemple, et pour une chaîne son degré de polymérisation N. Nous bornerons notre étude aux cas où les développements de $P(\theta)$ en fonction de h^2 peuvent être limités à leurs premiers termes et nous considérerons tout d'abord le cas des bâtonnets.

Nous admettrons, ce qui est une hypothèse simplificatrice ne correspondant peut-être pas toujours à la réalité, que le moment permanent μ et les polarisabilités principales α et β sont proportionnelles à

L. L'expression (I, 22) montre alors que ΔP_i est de la forme

$$\Delta P_i = A L_i^4 + B L_i^3 \qquad (I, 65)$$

où A et B sont des quantités indépendantes de L et l'on obtient :

$$\overline{\Delta P} = \frac{\int (A L^5 + B L^4) f(L) dL}{\int L f(L) dL} \qquad (I, 66)$$

On voit que dans $\overline{\Delta P}$ interviennent des moments élevés de la fonction de distribution c'est-à-dire que l'effet met surtout en évidence les très grandes molécules présentes dans le milieu. Cette méthode pourrait donc être utilisée pour obtenir les moments élevés et par là pour mieux définir la fonction de distribution dont on ne connaît en général que les premiers moments.

Dans le cas des molécules en chaînes, on obtient à partir des mêmes hypothèses les moyennes suivantes :

$$\overline{\Delta P} = \frac{A \int N^2 f(N) dN}{\int N f(N) dN} \qquad (I, 67)$$

lorsque la chaîne est à moment induit, et :

$$\overline{\Delta P} = \frac{A \int N^3 f(N) dN}{\int N f(N) dN} \qquad (I, 68)$$

si elle porte un moment permanent. Le moment de la fonction de distribution qui intervient dans ce dernier cas est plus élevé que dans le cas précédent. L'effet y est donc plus sensible aux grandes masses.

Notons enfin que les rapports $\Delta_{//} P/\Delta_{\perp} P$ ne sont évidemment pas affectés par une polydispersité du type que nous venons d'envisager. On pourrait toutefois imaginer un mélange de particules flexibles et rigides. On verrait alors que le rapport $\Delta_{//} P/\Delta_{\perp} P$ peut se trouver compris entre — 2 et — ∞, mais il ne sera jamais en valeur absolue inférieure à 2.

B. Comparaisons avec l'effet Kerr.

Tout au long de cet exposé on aura pu remarquer une certaine analogie entre l'étude de la variation de la lumière diffusée par des particules orientées dans un champ électrique et l'effet Kerr.

Tous les deux prennent naissance grâce à l'orientation des particules dans un champ électrique, mais les phénomènes optiques sont totalement différents d'un cas à l'autre. Dans l'un il est nécessaire que les molécules soient optiquement anisotropes, alors que dans l'autre, au contraire, nous avons pu négliger l'anisotropie optique des molécules, l'effet étant dû essentiellement à un phénomène d'interférence.

De plus l'effet Kerr, pratiquement indépendant du poids moléculaire [44] dépend peu de la statistique de la chaîne. Par conséquent, il ne fournit guère de renseignements sur les polymères.

Notre méthode est comparable au point de vue de ses résultats aux mesures des variations absolues d'indices dans les biréfringences accidentelles [effet Kerr, biréfringence magnétique [22]]. On sait que ces mesures qui consistent à étudier le rapport des variations absolues d'indice pour deux vibrations convenablement choisies, sont très délicates, tant à cause de l'apparition de la biréfringence propre du solvant que des variations d'indice de la solution, variations dues essentiellement aux effets thermiques. Dans le domaine des hauts polymères, la méthode que nous proposons est donc bien plus facile à appliquer.

N° 40. — DIFFUSION DE LA LUMIÈRE PAR LES SOLUTIONS MACROMOLÉCULAIRES
II. — Étude expérimentale de l'effet d'un champ électrique sur les particules rigides.

par CONSTANT WIPPLER (*).

[*Centre de Recherches sur les Macromolécules, Strasbourg.*]

(Manuscrit reçu le 18.11.55*)*

SOMMAIRE

Après une brève description de l'appareillage utilisé, nous donnons dans ce qui suit les résultats expérimentaux obtenus à partir des mesures de l'effet d'un champ électrique sur la lumière diffusée par des suspensions de particules rigides. Les expériences faites sur le virus de la mosaïque du tabac permettent de vérifier l'exactitude des considérations théoriques et de déterminer, entre autres grandeurs physiques, la polarisabilité électrique de la particule et son anisotropie optique.

Une seconde série de mesures relatives à des suspensions de bentonite et d'hectorite montre que les résultats expérimentaux qui, à première vue, paraissent anormaux, s'expliquent, si on admet l'existence dans ces suspensions de deux espèces de particules. Toutes les deux auraient la forme de feuillets, mais l'une seulement porterait un moment électrique permanent.

Enfin, les études faites sur des échantillons d'acide thymonucléique soulignent l'importance de leur mode de préparation sur leurs propriétés physicochimiques.

APPAREILS ET MÉTHODES DE MESURES

Pour exploiter les résultats théoriques auxquels nous avons abouti, il nous faut connaître la répartition I_0 (θ) de l'intensité de la lumière diffusée en fonction de l'angle d'observation en l'absence et en présence du champ d'orientation.

Il aurait été possible d'imaginer un appareil permettant d'effectuer ces mesures simultanément. La pratique nous a toutefois montré qu'il était préférable de réaliser deux types d'appareils, l'un destiné aux mesures en l'absence de champ d'orientation (photogoniodiffusomètre) qui a l'avantage de pouvoir servir à un usage général, et l'autre destiné aux mesures avec champ, et spécialement conçu dans ce but.

Le photogoniodiffusomètre n'étant pas spécifique à ce travail nous renvoyons pour sa description à notre publication antérieure ([54]).

(*) La bibliographie paraîtra avec la IIIe partie de ce travail.

I. DESCRIPTION DE L'APPAREIL POUR LA MESURE DES VARIATIONS DE L'INTENSITÉ DE LA LUMIÈRE DIFFUSÉE PAR DES SOLUTIONS SOUMISES A UN CHAMP ÉLECTRIQUE

A. Principe.

En principe il faudrait déterminer la variation $\Delta P(\theta)$ pour différentes valeurs de θ. En pratique cela n'est pas nécessaire. En effet, les mesures faites avec le photogoniodiffusomètre nous permettent de tracer la courbe $P_0^{-1}(\theta)$ en fonction de $\sin^2 \theta/2$ pour des valeurs de θ comprises entre 0° et 150° par exemple. Si la substance étudiée est monodispersée il suffit par conséquent de déterminer $\Delta P(\theta_0)$ pour un angle θ_0 donné, 90° par exemple. Les formules (21), (45) et (52) nous permettent d'en déduire $\Delta P(\theta)$ pour n'importe quelle valeur de θ.

Malheureusement les produits dont nous disposons sont rarement monodispersés. Mais, l'allure des courbes $P^{-1}(\theta)$ montre que dans la grande majorité

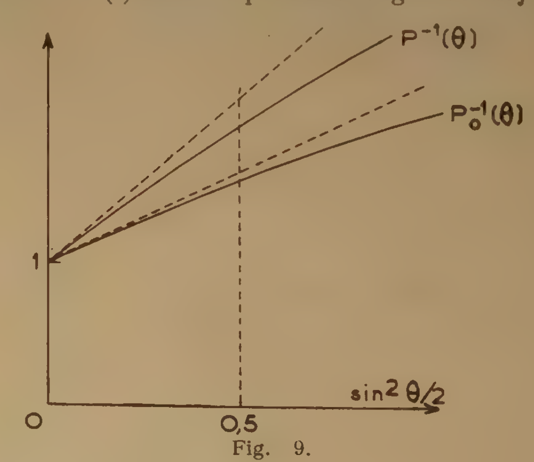


Fig. 9.

des cas les points expérimentaux se trouvent sur la partie initiale et rectiligne de la courbe de sorte qu'il est légitime d'appliquer les formules simplifiées (I, 22) (I, 48) et (I, 53).

Il y a certains cas, assez rares, où la courbe représentative s'éloigne de sa tangente initiale pour $\theta = 90°$. Dans ces cas, l'expérience nous a montré que si on désigne par p et p_0 les pentes initiales des courbes $P^{-1}(\theta)$ et $P_0^{-1}(\theta)$, on peut écrire avec une bonne approximation (fig. 9) :

$$\frac{P^{-1}(90°) - P_0^{-1}(90°)}{P_0^{-1}(90°)} = \frac{p - p_0}{1 + p_0} \qquad \text{(II, 1)}$$

En se bornant donc à mesurer la variation de l'intensité diffusée pour $\theta = 90°$ on simplifie considérablement le montage et l'on obtient pratiquement autant de renseignements que si l'on avait effectué les mesures pour différentes valeurs de θ.

La théorie a d'autre part souligné l'intérêt de la connaissance du rapport $\Delta_{/\!/} P/\Delta_{\perp} P$ de la variation de l'intensité diffusée, lorsque la direction du champ électrique est parallèle à la bissectrice extérieure de l'angle d'observation θ, $(\alpha = 0)$, à sa variation, lorsque la direction, du champ est perpendiculaire à cette direction, $\left(\alpha = \frac{\pi}{2}\right)$ Ceci revient, quand $\theta = 90°$, à diriger le champ électrique successivement à 45° et à 135° du faisceau incident (fig. 10). En

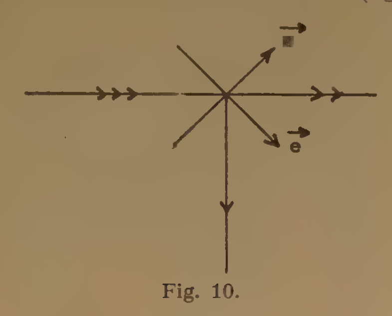


Fig. 10.

réalité nous avons préféré réaliser le montage de la façon suivante : (fig. 11) soit SC le faisceau incident,

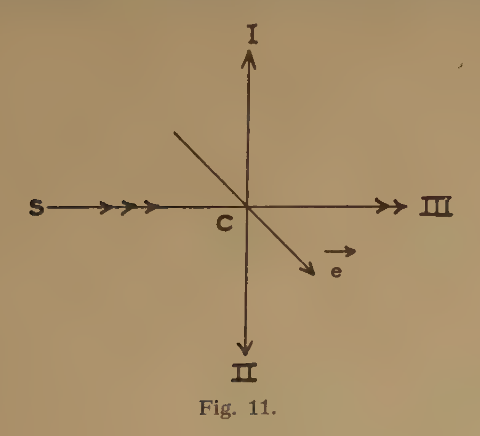


Fig. 11.

nous observerons la lumière diffusée à la fois dans deux directions opposées, à 90° du faisceau incipent, CI et CII.

La direction du champ électrique peut alors être maintenue fixe dans le plan de SI II et à 45° de SC.

En effet, on voit que pour l'observateur placé en I $\alpha = 0$ et pour l'observateur placé en II $\alpha = \frac{\pi}{2}$.

Ce montage se prête fort bien à des mesures différentielles : plaçons en I et II et III des cellules photoélectriques. Nous pourrons, par exemple, annuler le courant photoélectrique de I avec une partie du courant photoélectrique de III. Supposons qu'en l'absence de champ d'orientation, le spot du galvanomètre soit au zéro, si alors on oriente les particules, la déviation du spot sera proportionnelle à la variation $\Delta_{/\!/} P$ de l'intensité diffusée.

En compensant le courant photoélectrique de II avec celui de III nous pouvons de même mesurer $\Delta_{\perp} P$.

Enfin en mettant I et II en opposition, nous mesurerons $|\Delta_{/\!/} P| + |\Delta_{\perp} P|$ puisque $\Delta_{/\!/} P$ et $\Delta_{\perp} P$ sont toujours de signes contraires.

Cette dernière combinaison est évidemment la plus sensible : non seulement la variation mesurée est maxima, mais encore, en s'arrangeant pour que I et II voient le même volume diffusant, on élimine presque totalement l'influence des poussières qui auraient pu rester dans la solution. On peut ainsi mesurer des variations d'intensité diffusée avec une précision de l'ordre de 1 millième de cette intensité.

Mais l'avantage principal de ce montage différentiel est de rendre les mesures pratiquement indépendantes des fluctuations d'intensité de la source lumineuse.

B. Réalisation pratique.

1. *Le faisceau incident.*

Pour pouvoir utiliser l'appareil losrque la tension appliquée aux solutions est alternative, il est indispensable que la source de lumière soit alimentée en courant continu. Les lampes à vapeur de mercure que nous avons essayées dans ces conditions ne nous ont pas donné satisfaction, surtout à cause de l'instabilité de la position de l'arc lumineux. Nous nous sommes donc intéressés à une lampe à filament (lampe de projection Mazda). Évidemment la lumière ainsi obtenue n'est pas monochromatique. Nous verrons plus loin que cet inconvénient est minime, et comment on peut éliminer ses conséquences.

Le faisceau de lumière incident est délimité par

Fig. 12.

deux fentes F_1 et F_2 (fig. 12). Une lentille L_2 forme

l'image de F_2 en vraie grandeur à l'intérieur de la cellule de mesure. Afin d'avoir un volume diffusant uniformément éclairé, les lentilles L_0 et L_1 du condenseur projettent l'image de la source sur F_2.

Après avoir traversé la cellule de mesure, le faisceau incident rencontre une plaque de verre dépolie *v*, puis deux polaroïdes P_1 et P_2 qui permettent de diminuer l'intensité lumineuse que reçoit la cellule photoélectrique III et de l'amener à une valeur voisine de celle que reçoivent les cellules I et II. Ces trois cellules sont du type à multiplicateurs d'électrons (RCA, IP 28).

Nous avons également disposé sur le trajet du faisceau incident un filtre coloré *f*, un obturateur O ainsi que des caches c_l qui éliminent la lumière parasite.

2. *Les faisceaux diffusés.*

Les deux faisceaux diffusés sont symétriques l'un de l'autre par rapport à un plan passant par l'axe du faisceau incident. Ils comprennent (fig. 13)

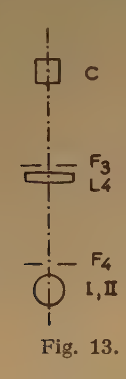


Fig. 13.

chacun deux fentes F_3 et F_4 qui délimitent avec la lentille L_4 l'étendue des faisceaux diffusés. L_4 forme l'image du volume diffusant sur les couches photosensibles des cellules I et II. Des diaphragmes convenablement disposés éliminent la lumière parasite.

Le montage de l'ensemble, très ramassé, est étanche à la lumière, et de ce fait peut être utilisé en plein jour. Un circuit de refroidissement par eau évite l'échauffement par la lampe des parties optiques de l'appareil.

3. *Les électrodes.*

Le volume diffusant est déterminé par l'intersection du faisceau incident et du faisceau diffusé qui ont chacun 2 mm de largeur et 15 mm de hauteur (fig. 14).

Les électrodes, en acier inoxydable, sont placés dans deux coins opposés de la cellule de mesure. Ce sont des tiges de 2 mm de diamètre à section semicirculaire. La distance entre les faces planes est de 10,5 mm.

Étant données les dimensions et les positions relatives des électrodes et du volume diffusant, on

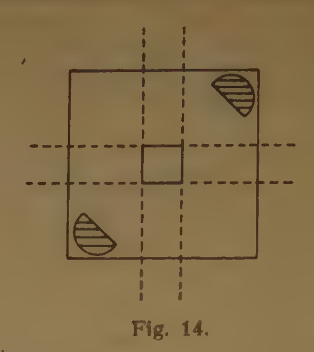


Fig. 14.

peut admettre que le champ électrique est pratiquement uniforme à l'intérieur de ce volume.

4. *Le circuit électrique.*

On trouvera le schéma de branchement des multiplicateurs d'électrons sur la figure 15. Lorsque le

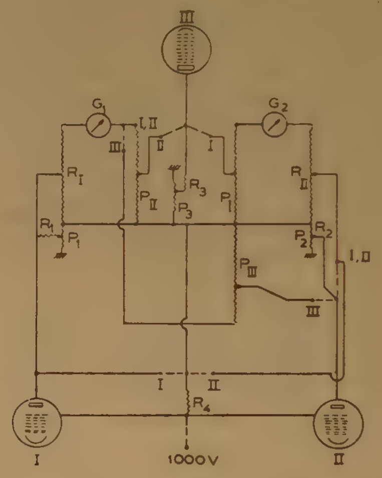


Fig. 15. — R_1, R_2, R_3 = 1 MΩ
P_1, P_2, P_3 = 300 Ω
P_I, P_{II}, P_{III}, R_I, R_{II} = 40 KΩ
R_4 = 50 KΩ

commutateur est sur la position I, les courants photoélectriques des cellules II et III sont en opposition. Lorsque le commutateur est sur la position II, les courants photoélectriques des cellules I et III sont en opposition. Enfin lorsque le commutateur est sur la position III, ce sont les courants photoélectriques des cellules I et II qui sont en opposition.

Les galvanomètres sont des galvanomètres AOIP type G 206, dont nous avons légèrement modifié le branchement interne. Les potentiomètres P_1, P_2 et P_3 et les résistances R_1, R_2 et R_3 servent à compenser les courants d'obscurité des cellules.

C. Détermination de la longueur d'onde équivalente.

Principe.

La courbe d'absorption du filtre Wratten n° 50 que nous avons placée devant la lampe à incandes-

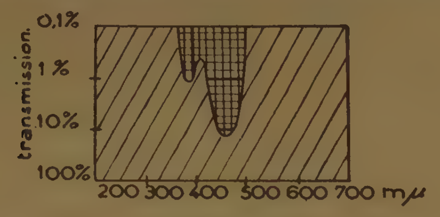


Fig. 16. — Courbe d'absorption du filtre WRATTEN N° 50 (Température de la lumière incidente 5 500 K).

cence est donnée par la figure 16. La lumière qui éclaire la cellule n'est donc pas monochromatique.

Mais si nous nous plaçons dans le domaine d'application des formules (I, 22) (I, 48), (I, 48) et (I, 53), les intensités diffusées pour un intervalle de longueur d'onde $d\lambda$ en l'absence et en présence du champ d'orientation sont de la forme :

$$dI_0 = f(\lambda)\left[1 - \frac{K_0}{\lambda^2}\right]d\lambda \qquad \text{(II, 2)}$$

$$dI = f(\lambda)\left[1 - \frac{K}{\lambda^2}\right]d\lambda \qquad \text{(II, 3)}$$

$f(\lambda)$ étant une fonction de λ et K et K_0 des quantités indépendantes de λ.

Pour avoir l'intensité totale, il suffit d'intégrer ces expressions par rapport à λ et l'on obtient :

$$I_0 = \int f(\lambda)\left[1 - \frac{K_0}{\lambda^2}\right]d\lambda \qquad \text{(II, 4)}$$

et

$$I = \int f(\lambda)\left[1 - \frac{K}{\lambda^2}\right]d\lambda \qquad \text{(II, 5)}$$

Posons

$$\frac{\int \frac{f(\lambda)}{\lambda^2}\,d\lambda}{f(\lambda)\,d\lambda} = \frac{1}{\lambda_e^2} \qquad \text{(II, 6)}$$

λ_e étant la longueur d'onde équivalente, il vient :

$$P_0 = [1 - p_0] = \left[1 - \frac{K_0}{\lambda_e^2}\right] \qquad \text{(II, 7)}$$

$$P = [1 - p] = \left[1 - \frac{K}{\lambda_e^2}\right] \qquad \text{(II, 8)}$$

Pour déterminer λ_e il suffit donc de tracer pour une substance donnée les courbes $P_0^{-1}(\theta)$ en opérant d'abord avec une lumière monochromatique de longueur d'onde connu, puis avec la lumière filtrée utilisée sur le montage. Le rapport des pentes p_0 et p'_0 correspondant à ces courbes est égal à l'inverse du rapport des carrés des longueurs d'ondes :

$$\frac{p_0}{p'_0} = \left(\frac{\lambda_e}{\lambda_0}\right)^2 \qquad \text{(II, 9)}$$

Nous avons utilisé pour ces mesures un échantillon de polystyrolène fractionné de masse moléculaire 745 0000 dissous dans du benzène

$$\left(\sqrt{r^2} = 1\,200\ \text{Å}\right).$$

λ_0 étant égal à 5 460 Å les mesures conduisent à :

$$\boxed{\lambda_e = 4560\ \text{Å}}$$

Cette valeur semble en bon accord avec la courbe d'absorption du filtre.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

I. ÉTUDE DES SOLS DE VIRUS DE LA MOSAÏQUE DU TABAC (V.M.T.)

A. Introduction.

D'après les photographies qui ont été prises au microscope électronique [15, 47], le virus de la mosaïque du tabac (V.M.T.) se présente sous la forme de bâtonnets dont le plus grand nombre a une longueur de l'ordre de 280 mμ et une épaisseur de 15mμ.

De nombreux auteurs ont étudié les solutions de V.M.T. tant par diffusion de la lumière [41, 16, 26] que par biréfringence éléctrique [3, 31, 32, 4] ou par birégrinfence d'écoulement [15, 35], parce que les particules qu'elles contiennent, compactes et de forme simple, se prêtent particulièrement bien à la vérification des théories, et par suite au contrôle des méthodes de mesure.

Nous avons donc suivi cet exemple pour tenter d'établir la validité des conclusions théoriques auxquelles nous avons abouti dans la première partie de ce travail.

Notre étude se divise en trois parties :

1. Mesures au microscope électronique.

2. Mesures de l'intensité diffusée en l'absence de champ électrique.

3. Mesures de la variation de l'intensité diffusée en présence d'un champ électrique (*).

(*) L'échantillon dont nous disposions nous avait été fourni par le Professeur G. SCHRAMM de l'Institut Max PLANCK de Tübingen, auquel nous tenons à exprimer tous nos remerciements.

B. Mesures au microscope électronique.

Connaissant le grandissement du microscope électronique (*) nous avons établi la statistique de la distribution des longueurs des particules dans un groupe de 1164 individus pris sur quatre clichés différents.

Sur la figure 17 nous avons reporté en abscisse la longueur des bâtonnets et en ordonnée la fréquence de rencontre correspondante. La figure montre que l'échantillon que nous avons analysé était loin d'être monodispersé.

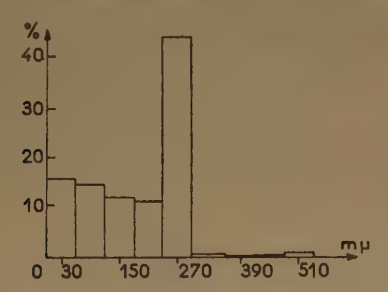


Fig. 17. — Courbe de distribution des longueurs des particules.

La longueur la plus fréquemment rencontrée est celle de 270 mμ ce qui confirme les résultats trouvés par ailleurs. Notons toutefois que notre échantillon contient un nombre relativement élevé de petites masses et semble, par conséquent, plus dégradé que celui examiné par Schramm ([47]).

C. Mesures au photogoniodiffusomètre.

Les mesures ont été effectuées sur des solutions de V.M.T. dans de l'eau pure. Une détermination préliminaire, à l'interféromètre Zeiss, de la variation de l'indice de réfraction en fonction de la concentration conduit à la valeur :

$$dn/dc = 0{,}183 \pm 0{,}001 \text{ cm}^3/\text{g}$$

Le tableau I, sur lequel sont également mentionnées les conditions expérimentales, reproduit les valeurs de l'intensité diffusée aux diverses concentrations. Ces valeurs ont été ramenées à un volume diffusant constant et corrigées de la dépolarisation en admettant toutefois que les molécules sont isotropes.

La figure 18 permet suivant la méthode de Zimm ([55]) la double extrapolation à concentration et à angle d'observation nuls.

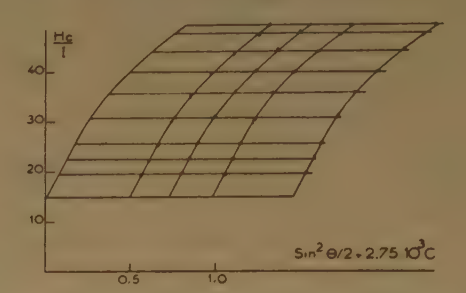


Fig. 18. — Diagramme de diffusion de la lumière : V.M.T en suspension dans l'eau.

On trouve ainsi pour la valeur de la masse moléculaire :

$$M = 38\,000\,000 \pm 1\,000\,000$$

Il existe, toutefois, une certaine incertitude sur la concentration exacte des suspensions utilisées. En effet, la valeur que nous avait indiquée le Professeur Schramm n'a pu être confirmée par dosage d'azote qu'avec une précision assez faible. L'erreur possible que nous indiquons ne tient pas compte de ce fait.

Le second coefficient du viriel a été trouvé égal à zéro, aux erreurs d'expérience près, ce qui semble montrer qu'il est possible de négliger les interactions thermodynamiques entre particules dissoutes aux concentrations utilisées.

La pente à l'origine de la courbe représentative de $P^{-1}(\theta)$ en fonction de $\sin^2\theta/2$ conduit à la détermination de la longueur du bâtonnet, ou plus exactement de la moyenne Z ([55]) des longueurs des bâtonnets présents dans la solution.

TABLEAU I

Valeur de $c/I.10^8$ pour le V.M.T. en suspension dans l'eau en fonction de l'angle d'observation et de la concentration.

(I = Intensité diffusée par la solution diminuée de celle diffusée par le solvant.)

$\lambda = 5460$ Å; $t = 21°,5$; $c_0 = 5{,}45.10^{-5}$ g/cm³; $I_{\text{benzène}} = 10$

c \ θ	30°	37°5	45°	60°	75°	90°	105°	120°	135°	142°5
c_0	20,0	23,0	26,0	31,3	36,9	40,0	43,6	46,3	49,2	49,4
2/3 c_0	19,4	22,6	25,2	30,7	36,1	40,0	43,1	46,5	49,2	50,3
1/2 c_0	19,9	22,6	25,6	31,0	36,2	40,2	44,0	47,1	49,0	50,2
1/3 c_0	19,4	22,3	24,8	29,6	35,5	39,5	42,7	46,3	48,8	49,8

(*) Les photographies ont été prises par le Dr. R. Frank de l'Institut de Biologie Médicale de Strasbourg. Nous l'en remercions vivement.

Nous obtenons ainsi :

$$L = 4\,000 \pm 200 \text{ Å}$$

Or cette valeur moyenne telle qu'elle ressort des mesures au microscope électronique est de :

$$L = 2\,900 \text{ Å}$$

Le rapport entre les deux valeurs est de 1,4. La première idée est d'attribuer cette divergence à l'incertitude sur la fonction de répartition, mais étant donné le grand nombre de particules comptées, cette explication semble peu vraisemblable. D'ailleurs le désaccord ne porte pas seulement sur la tangente initiale, mais sur toute la courbe. On peut, en effet, à partir de la courbe de répartition, construire la courbe représentative de la fonction $I^{-1}(\theta)$ à concentration nulle, et la figure 19 permet de comparer les valeurs calculées avec les résultats expérimentaux.

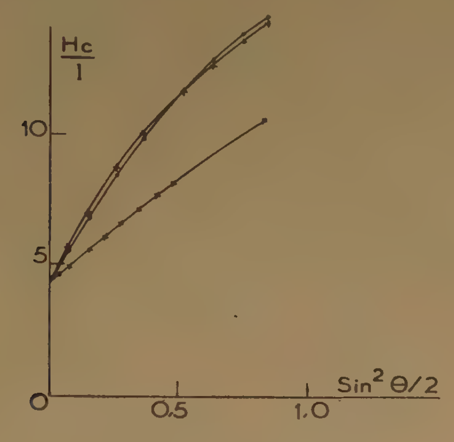


Fig. 19. — c/I en fonction de $\sin^2\theta/2$, pour le V.M.T.
+ Points expérimentaux
× Points calculés : $L_M = 2\,700$ Å
● Points calculés : $L_M = 3\,800$ Å

Si, par contre, nous multiplions les longueurs de tous les bâtonnets par le coefficient 1,4, nous observons une très bonne concordance entre les points expérimentaux et les points calculés. En particulier, dans le domaine où la courbe présente déjà une forte concavité, la courbure est correctement rendue.

Ce facteur 1,4 paraît assez inexplicable. Pour montrer qu'il n'était pas dû aux interactions entre particules dans l'eau pure — ce qui est très peu vraisemblable, car le second coefficient du viriel est nul — nous avons repris les expériences simultanément avec des suspensions dans l'eau pure et dans un tampon de phosphate de potassium 0,15 M à pH 7.

Ces mesures ont montré, sans contestation possible, que les courbes expérimentales sont identiques, aux erreurs d'expérience près, pour les solutions aqueuses et pour les solutions salines.

On ne saurait donc attribuer le facteur 1,4 au fait que nous opérions sur des solutions aqueuses.

En examinant les résultats obtenus par les autres auteurs [41,16] on constate qu'ils déterminent tous la longueur de la particule à partir de la valeur de la dissymétrie de la lumière diffusée, c'est-à-dire du rapport I (45°)/I (135°). Ils trouvent ainsi une longueur voisine de 2 800 Å. Or si nous procédons de cette manière, nous trouvons également.

$$L = 2\,800 \text{ Å}.$$

Ce fait est une conséquence de la polydispersité du produit : les moyennes obtenues à partir des mesures de dissymétrie étant beaucoup moins sensibles aux grandes particules que celles obtenues à partir de la mesure de la pente à l'origine. Nos résultats ne sont donc pas en contradiction avec ceux d'autres auteurs et c'est toute la vérification de la théorie de la diffusion de la lumière par le V.M.T. qui est en cause.

Une explication plausible reviendrait ainsi à admettre que l'indice de réfraction du bâtonnet est trop différent de celui du milieu environnant pour que l'on puisse appliquer les théories classiques. Cependant le rapport de ces deux indices est seulement de 1,19, cette explication semble donc, elle aussi, peu vraisemblable.

Enfin, on pourrait admettre que les dimensions du V.M.T. en solution ne sont pas celles du virus à l'état sec, telles qu'elles sont mesurées au microscope électronique. Mais il nous paraît difficile d'admettre une rétraction des particules aussi importante quand celles-ci sont desséchées sur le film porte-objet.

Nous ne pouvons donc donner aucune explication vraiment satisfaisante du phénomène qui mériterait une étude beaucoup plus détaillée, étude que nous n'avons pu entreprendre.

Comme il s'agit pour nous de comparer maintenant la diffusion en présence d'un champ électrique à la diffusion normale, nous supposerons corrects les résultats que nous venons d'obtenir, car, s'il y a une erreur systématique, elle doit se répercuter de la même façon dans les deux cas.

D. Mesure de la variation de l'intensité diffusée en présence du champ électrique.

1. *Résultats expérimentaux.*

Nous avons utilisé pour ces mesures du courant alternatif de 50 c/s. Il s'est, en effet, avéré que les mesures en courant continu sont extrêmement délicates par suite des effets pertubateurs de l'électrolyse. Nous avons constaté que l'on obtenait, aux

erreurs d'expérience près, les mêmes valeurs pour la variation de l'intensité diffusée en opérant soit avec du courant alternatif, soit avec du courant continu. Les résultats sur l'effet Kerr en fonction de la fréquence du champ ([5]) permettent d'ailleurs de le prévoir.

Afin d'éviter au maximum les causes d'erreur, nous avons utilisé pour ces mesures les solutions qui avaient servi à l'étude au photogoniodiffusomètre.

Avec l'appareil que nous avons décrit dans la seconde partie de ce travail nous pouvons mesurer, rappelons-le, la variation de l'intensité diffusée à 90° pour $\alpha = 0$ (direction du champ électrique confondue avec la direction du vecteur $\vec{s}$, bissectrice extérieure de l'angle compris entre la direction du faisceau incident et la direction du faisceau diffusé) pour $\alpha = 90°$ (direction du champ électrique perpendiculaire au vecteur $\vec{s}$) ainsi que la somme arithmétique de ces deux valeurs.

Dans les colones I, II et III du tableau II nous donnons les valeurs du rapport 100 Δ I(90°)/I (90°) correspondant à ces trois possibilités en fonction du champ électrique et pour différentes concentrations. afin de faciliter cette comparaison nous avons inscrit à côté de chaque valeur expérimentale la moyenne des trois mesures I, II et III compte tenu de la relation (II, 10).

On voit que les faibles écarts observés sont tout à fait compatibles avec les erreurs expérimentales.

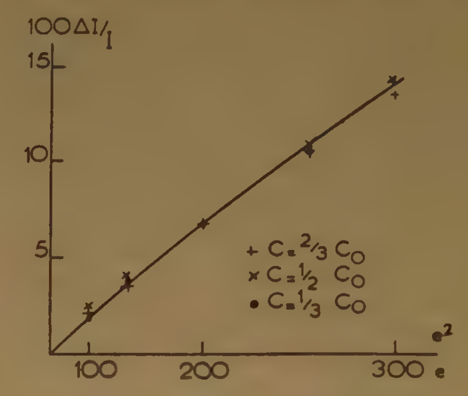


Fig. 20. — Δ I/I en fonction de e^2 : suspensions de V.M.T.

Ce résultat confirme bien ce que nous savions déjà,

TABLEAU II

Variation de l'intensité diffusée par des suspensions de V.M.T. en fonction du champ électrique d'orientation
Courant alternatif 50 c/s; $\lambda = 4\,560$ Å; $c_0 = 5{,}45.10^{-5}$ g/cm³.

Concentration	champ (Volts/cm)	100 Δ I (90°)/I(90°)		
		I	II	III
2/3 c_0	95	—1,3 (—1,46)	0,8-1,4 (0,73)	2,34 (2,19)
	133	—2,3 (—2,34)	0,9-1,4 (1,17)	3,6 (3,51)
	190	—4,3 (—4,6)	2,6 (1,17)	6,9 (6,9)
	248	—7,0 (—7,26)	3,8 (3,63)	11,0 (10,9)
	285	—8,8 (—9,2)	4,7 (4,6)	14,0 (13,8)
1/2 c_0	95	—1,36 (—1,54)	(0,77)	2,5 (2,31)
	133	—2,75 (—2,67)	1,3 (1,33)	4,0 (4,0)
	190	—4,5 (—4,52)	2,25 (2,29)	7,0 (6,87)
	248	—7,8 (—7,36)	3,3 (3,68)	11,0 (11,04)
	285	—9,9 (—9,54)	4,7 (4,77)	14,0 (14,31)
1/3 c_0	95	—1,35 (—1,30)	0,44 (0,65)	1,9-2,3 (1,95)
	133	—2,30 (—2,46)	1,15 (1,23)	3,84 (3,7)
	190	—4,80 (—4,62)	2,2 (2,31)	6,6-7,1 (6,93)
	248	—7,3 (—7,2)	3,0 (3,6)	11,5 (10,8)
	285	—9,8 (—9,54)	5,1 (4,77)	13,7 (14,3)

2. *Interprétation des résultats.*

Les valeurs de la colonne I étant négatives, nous pouvons affirmer, d'après les considérations théoriques de la première partie, que le grand axe du bâtonnet s'oriente, en moyenne, dans la direction du champ électrique appliqué.

On s'aperçoit en outre, que quelle que soit l'intensité du champ

$$\Delta_{//}\, I/I = -2\,\Delta_{\perp}\, I/I \qquad \text{(II, 10)}$$

à savoir que les particules de V.M.T. sont rigides.

Si ensuite nous traçons la courbe Δ I/I en fonction de e^2 (fig. 20), on constate que Δ I/I varie linéairement avec e^2 jusqu'à des champs de l'ordre de 200 V/cm. Pour des valeurs supérieures de e la courbe expérimentale s'incurve légèrement vers le bas, ce qui s'explique par l'apparition d'une saturation dans la répartition des orientations des bâtonnets.

On remarquera également que Δ I/Ie^2 est pratiquement indépendant de la concentration et l'on trouve :

$$\Delta \perp I/Ie^2 = 0{,}056 \pm 0{,}002 \ u.e.s. \ C.G.S.$$

qui est une grandeur caractéristique des particules de V.M.T.

3. *Calcul de l'anisotropie du bâtonnet.*

En supposant que les bâtonnets sont orientés uniquement par moment induit ([4]) nos résultats permettent de calculer l'anisotropie électrique, puis, connaissant cette dernière et en la combinant avec la valeur de la constante de KERR, l'anisotropie optique des particules de V.M.T.

a) Anisotropie électrique.

Nous supposerons dans ce qui va suivre que $\alpha = \frac{\pi}{2}$ et $\theta = 90°$. Pour un bâtonnet de longueur L_i on a, d'après l'équation (I, 21) :

$$\Delta \perp P_i = \frac{I(90°) - I_0(90°)}{I_0(0)} = \frac{3}{4} a_{2i} F(v_i) \qquad (II, 11)$$

où rappelons le :

$$F(v_i) = \frac{P_0(\theta)}{3} + \frac{\sin 2v_i}{4v_i^3} - \frac{1}{2v_i^2}$$

avec

$$v_i = \frac{2\pi L_i}{\lambda'} \sin \frac{90°}{2} \qquad \lambda' = \frac{4560}{1{,}33} \text{ Å}$$

Pour l'ensemble des bâtonnets de diverses longueurs contenus dans la solution, on a :

$$\Delta \perp I = \sum \Delta \perp I_i = I(90°) - I_0(90°) = \frac{3}{4} \sum a_{2i} F(v_i) I_{0i}(0) \qquad (II, 12)$$

avec

$$a_{2i} = (\alpha_i - \beta_i) \frac{e^2}{3KT}$$

Mais admettons que α_i et β_i sont proportionnels à L_i ce qui est rigoureusement exact quand l'anisotropie est uniquement de forme et posons :

$$\alpha_i - \beta_i = (\alpha_0 - \beta_0) L_i \qquad (II, 13)$$

de sorte que :

$$\Delta \perp I = \frac{3}{4} e^2 \frac{(\alpha_0 - \beta_0)}{KT} \sum L_i F(v_i) I_{0i}(0) \qquad (II, 14)$$

En se servant de la courbe de distribution des longueurs on peut calculer la valeur de :

$$\frac{\sum L_i F(v_i) I_{0i}(0)}{\sum_i I_{0i}(90°)}$$

En introduisant dans l'expression (II, 14) la valeur expérimentale de $\Delta \perp$ I/Ie^2, il vient finalement :

$$\frac{\alpha_0 - \beta_0}{KT} = 2{,}5 \ u.e.s./\mu = 2{,}5.10^{+4} u.e.s. \ C.G.S.$$

On peut faire le calcul directement sans tenir compte de la polydispersité. Pour cela on utilise la tangente à l'origine à la courbe $P^{-1}(\theta)$ et l'on admet que la relation (II, 1) est applicable.

On trouve par cette méthode :

$$\frac{a_2}{e^2} = 0{,}36 \ u.e.s. \ C.G.S.$$

et

$$\frac{\alpha_0 - \beta_0}{KT} = 2{,}4.10^{+4} \ u.e.s. \ C.G.S$$

La différence entre les valeurs obtenues par les deux méthodes est de l'ordre de grandeur des erreurs expérimentales ce qui justifie la dernière façon de procéder.

b) Anisotropie optique.

La constance de KERR mesurée par BENOÎT ([4]) a pour valeur :

$$\frac{\Delta n}{c_g \lambda e^2} = 29 \ u.e.s. \ C.G,S \quad \text{pour} \quad \lambda = 5500 \text{ Å}$$

Or elle est reliée aux paramètres moléculaires par la relation

$$\frac{\Delta n}{c_v e^2} = \frac{2\pi}{5} \frac{1}{n_0} (g_1 - g_2) \frac{a_2}{e^2}$$

où Δn est la différence des indices principaux de la solution,
c_v la concentration exprimée en cm³/cm³, n_0 l'indice du solvant,
g_1 et g_2 sont les facteurs de MAXWELL pour les particules en suspension.

Si nous admettons pour le volume spécifique du virus la valeur donnée par LAUFFER ([33,34]) $v_{sp} = 0{,}67$ il vient :

$$g_1 - g_2 = 0{,}0064$$

Cette valeur est en accord acceptable avec les valeurs déduites à partir des mesures de biréfringence d'écoulement ([15,35]) et qui est de 0,0075.

Si n_1 et n_2 sont les indices principaux du bâtonnet suivant une direction parallèle à l'axe de révolution et une direction perpendiculaire à cet axe, et si nous supposons, en première approximation, que l'allongement du bâtonnet est infini, on a :

$$g_1 = \frac{n_1^2 - n_0^2}{4\pi}$$

$$g_2 = \frac{n_0^2\,(n_2^2 - n_0^2)}{4\pi\,(n_2^2 + n_0^2)}$$

n_0 étant l'indice du solvant.

En prenant comme indice de réfraction moyen du virus 1,58 [15,41], on trouve :

$$n_1 = 1{,}57_2 \quad \text{et} \quad n_2 = 1{,}59$$

L'anisotropie de structure du virus est donc faible et négative. A partir de ces résultats on calcule l'anisotropie optique totale du V.M.T. dans l'eau :

$$\delta = \frac{g_1 - g_2}{g_1 + 2g_2} = 0{,}036$$

Cette valeur est en désaccord avec la valeur $\delta = 0{,}3$ trouvée par Horn [26] à partir des mesures de dépolarisation de la lumière diffusée.

D'ailleurs la dépolarisation de la lumière que nous avons mesurée pour $\theta = 90°$ en lumière naturelle est inférieure à 1 %, valeur qui conduirait à une anisotropie de l'ordre de celle que nous venons de calculer.

II. — ÉTUDE DE SUSPENSIONS DE BENTONITES DU WYOMING ET D'HECTORITES

A. Introduction.

La bentonite que nous avions à notre disposition provenait de la région de Belle Fourche Wyoming, et est décrite par différents auteurs [18,28,13].

Elle est essentiellement constituée de silicates d'aluminium et de magnésium et se présente, en solution dans de l'eau, sous forme de feuillets de dimensions submicroscopiques.

La caractéristique spécifique de la bentonite par comparaison avec d'autres montmorillonites est son aptitude à gonfler, puis à se disperser dans l'eau. Elle doit cette propriété à ses cations échangeables de sodium.

La figure 21 donne d'après Hoffmann [24] et Hendriks [23] le schéma d'une coupe à travers un feuillet de bentonite.

L'hectorite que nous avons étudiée (*), avait été extraite du gisement décrit par Foshag et Woodford

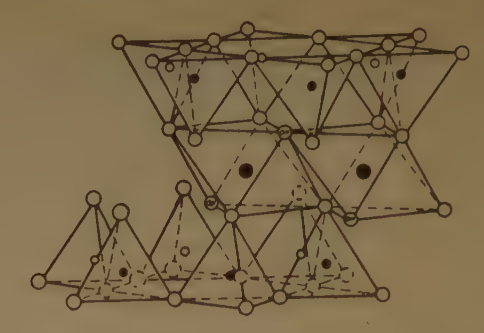


Fig. 21. — Représentation schématique de la structure de la montmorillonite : O oxygènes; (OH) Hydroxyles; ● Aluminium, Fer, Magnésium et • silicium.

[17]. Sa parenté avec les montmorillonites du type bentonite a été établie par Marshal [36].

Elle diffère essentiellement de ces dernières par l'absence de silicate d'aluminium; la substitution du magnésium se fait par le lithium.

Au microscope électronique l'hectorite se présente également sous forme de feuillets, mais ces feuillets sont relativement étroits (environ 1 000 Å) de sorte qu'ils ont l'allure de bandes.

Toutes nos mesures ont porté sur des suspensions dans de l'eau pure. La mise en contact s'est faite environ 6 semaines avant leur utilisation, de façon à permettre aux très grosses particules et aux particules insolubles de se déposer. Après ce délai, nous avons pipeté la partie supérieure de ces suspensions, la solution obtenue paraissait parfaitement limpide et nous l'avons amenée par dilution à la concentration voulue.

B. Mesures au photogoniodiffusomètre.

Les résultats obtenus par diffusion de la lumière appellent deux remarques importantes.

Tout d'abord c/I est, dans le domaine examiné, indépendant de la concentration. Il en résulte que la grandeur des associats n'est pas fonction de la concentration. On note ensuite que la courbe représentative de la fonction I^{-1} ($\sin^2 \theta/2$) ne s'écarte guère de sa tangente initiale. Il semble donc, contrairement à ce que l'on aurait été en droit d'attendre d'après le mode de préparation des suspensions, que les dimensions des particules soient relativement bien groupées autour de leur dimension moyenne.

(*) Nous devons ces deux échantillons à l'obligeance de M. Wayland de l'Institut de Technologie de Pasadena (Californie, U. S. A.) que nous tenons à remercier tout particulièrement.

La variation de l'indice de réfraction des solutions en fonction de la concentration, dn/dc, mesurée à l'interféromètre a pour valeur :

$$dn/dc = 0{,}084 \pm 0{,}001 \text{ cm}^3/\text{g}.$$

On peut calculer à partir de nos mesures les grandeurs caractéristiques suivantes :

pour la bentonite :

$$M = 1{,}8.10^9 \pm 20\ \%$$
$$\overline{\rho^2} = 11{,}8.10^6\ \text{Å}^2 \pm 20\ \%$$
$$Z = I(45°)/I(135°) = 4{,}5 \pm 0{,}2$$
$$B = 0$$

et pour l'hectorite :

$$M = 0{,}9.10^9 \pm 20\ \%$$
$$\overline{\rho^2} = 7{,}4.10^6\ \text{Å}^2 \pm 20\ \%$$
$$Z = 4{,}0 \pm 0{,}2$$
$$B = 0$$

Si l'on assimile les particules de bentonite à des disques d'épaisseur d et de densité 2 ([18]), on trouve pour d :

$$d = 20\ \text{Å}$$

Il semble donc qu'en suspension dans l'eau l'épaisseur des feuillets soit voisine de l'épaisseur d'une cellule unité. Mais étant donnée l'erreur probable sur la masse et l'incertitude sur la forme exacte des particules, ces conclusions, bien que confirmant ce que l'on sait sur ces substances, ne sont pas établies d'une façon absolument rigoureuse.

C. Mesures de la variation de l'intensité diffusée en présence d'un champ électrique.

1. *Introduction.*

Mueller ([37,38]), Mueller et Sakmann ([39]), Norton ([40]), Rabinovitch ([45]) ont mesuré la biréfringence électrique de sols de bentonites. Ils ont tous signalé des faits inattendus tels que des inversions de signe de la biréfringence en fonction de la fréquence et de la grandeur du champ ou de la concentration. Certains de ces auteurs pensaient être en présence d'une effet électro-optique nouveau, inexplicable à partir des hypothèses classiques. D'autres, comme Rabinovitch, essayèrent d'expliquer ce phénomène en admettant l'existence de deux espèces de particules provoquant des biréfringences de signes contraires. Il leur était toutefois impossible de préciser l'origine de cette différence. Or, comme nous l'avons vu, l'étude de la variation de l'intensité de la lumière diffusée par des solutions soumises à un champ électrique a une interprétation simple qui ne dépend que de la forme et des caractéristiques électriques des particules. Nous avons donc cherché à voir si cette méthode appliquée à ce problème ne permettrait pas une explication des phénomènes plus précise que l'étude de l'effet Kerr.

2. *Dispositif de production de courant alternatif à basse fréquence.*

Des expériences préliminaires ayant montré que les phénomènes étaient différents suivant que l'on appliquait un champ continu ou un champ alternatif à 50 c/s, nous avons été amenés à faire une étude systématique de l'effet de la fréquence. Il fallait donc produire des fréquences allant de 0 à 50 c/s sous des tensions de l'ordre de 200 V et des intensités de quelques mA. Ces conditions étaient difficilement compatibles avec un montage électronique surtout pour les très basses fréquences et nous avons réalisé le dispositif suivant.

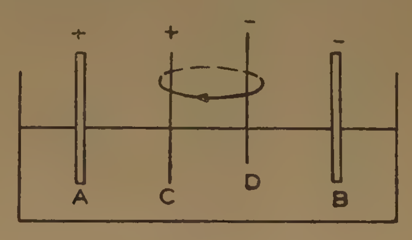


Fig. 22.

Deux plaques en cuivre A et B (fig. 22) entre lesquelles est appliquée une différence de potentiel V continue, établissent à l'intérieur d'une cuve contenant du sulfate de cuivre une tension uniforme et homogène.

Dans cette cuve et entre A et B, plongent deux petites électrodes cyclindriques C et D pouvant tourner autour d'un axe vertical à des vitesses comprises entre 0 et 3 000 t/mn. La tension recueillie entre C et D est sinusoïdale avec une bonne approximation. Sa période est évidemment égale au nombre de tours par seconde de l'équipage mobile.

3. *Résultats expérimentaux.*

Nous avons d'abord vérifié que $\Delta_{/\!/} P$ était égal à $-2\,\Delta_{\perp} P$. Ceci est vrai quelle que soit la fréquence et la valeur du champ appliqué. C'est une conséquance directe de la rigidité des particules. Nous n'avons donc pas étudié les variations de l'intensité diffusée en fonction de la direction du champ électrique. Les résultats expérimentaux que nous allons rapporter correspondent à la position III du montage de la page 330. Dans cette posision la sensibilité est maxima et la quantité que l'on mesure

est la somme des variations de l'intensité diffusée lorsque $\alpha = 0$ et $\alpha = \pi/2$:

$$\frac{\Delta I}{I} = \frac{-\Delta_{//} I + \Delta_{\perp} I}{I}$$

Nous avons étudié Δ I/I en fonction des trois paramètres : concentrations en soluté d'une part, valeur et fréquence du champ d'autre part. Les résultats ainsi obtenus pour la bentonite et pour l'hectorite sont rassemblés dans les tableaux III et IV.

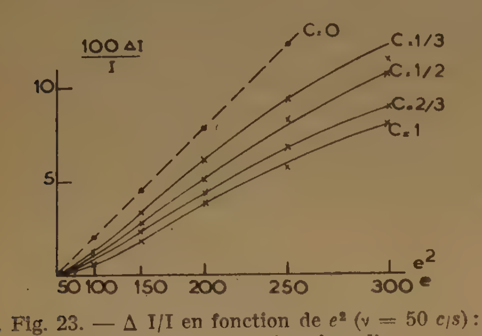


Fig. 23. — Δ I/I en fonction de e^2 (ν = 50 c/s) : Bentonite en suspension dans l'eau.

L'effet dépendant de trois paramètres, il est difficile de représenter sur un seul graphique l'allure des phénomènes. Nous allons présenter plusieurs manières d'illustrer les résultats.

Les figures 23 et 24 représentent, par exemple, pour une fréquence donnée la variation de Δ I/I en fonction de e^2 pour différentes concentrations. On a également reporté sur ces graphiques la courbe obtenue par extrapolation à concentration nulle.

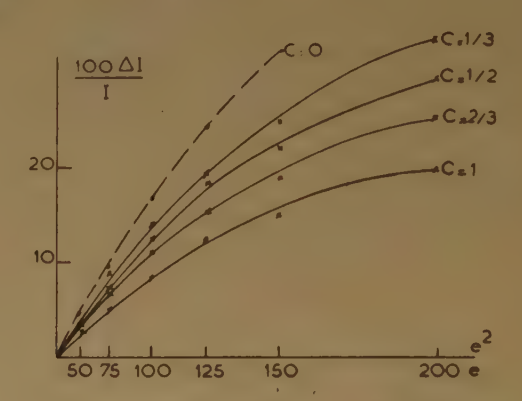


Fig. 24. — Δ I/I en fonction de e^2 (ν = 50 c/s) : Hectorite en suspension dans l'eau.

Lorsque nous discuterons de la variation de ΔI en fonction de la concentration, nous nous repor-

TABLEAU III

Effet du champ électrique d'orientation sur l'intensité de la lumière diffusée : suspensions de bentonite dans l'eau.
λ = 4 560 Å $c_0 = 17.10^{-6}$ g/cm³

Concentration	Champ V_{eff}/cm	100 Δ I/I					champ V_{eff}/cm	$\frac{100\,\Delta I}{I}$ 50 c/s
		2 c/s	5 c/s	12,5 c/s	25 c/s	33,3 c/s		
							35	0
	33,6	— 0,9	— 1,5	— 1,0	— 0,82	— 0,59	50	0
	50,5	— 1,6	— 2,0	— 1,5	— 1,5	— 1,25	100	+ 0,04
c_0	67,2	— 2,0	— 3,1	— 3,0	— 2,06	— 1,27	200	3,8
	84	— 3,0	— 3,5	— 3,5	— 3,0	— 1,47	250	5,5
	101	— 3,0	— 3,5	— 3,2	— 3,8	— 1,2	300	7,8
							50	0
	33,6	— 0,73	— 0,97	— 2,0	— 0,77	— 0,4	100	0,58
2/3 c_0	50,5	— 1,43	— 2,4	— 2,2	— 1,35	— 0,64	150	2,44
	76,2	— 2,0	— 2,8	— 2,8	— 1,73	— 0,8	200	4,35
	84	— 2,5	— 2,75	— 2,8	— 1,93	— 0,64	250	6,6
	101	— 2,8	— 2,75	— 2,8	— 1,93	0	300	8,7
							50	0
	33,6	— 0,78	— 1,45	— 2,06	— 0,58	0	100	1,13
	50,5	— 1,34	— 2,4	— 2,0	— 1,1	0	150	2,85
1/2 c_0	67,2	— 2,4	— 2,6	— 2,5	— 1,47	0	200	5,1
	84	— 2,7	— 2,9	— 2,54	— 1,5	0	250	8,3
	101	— 2,9	— 2,7	— 2,54	— 1,13	0	300	10,5
	33,6	— 0,45	— 1,65	— 1,28	— 0,44	0	100	+ 1,35
	50,5	— 1,1	— 2,4	— 2,2	— 1,1	0	150	3,45
1/3 c_0	67,2	— 1,5	— 3,0	— 2,2	— 1,3	0	200	6,25
	84	— 2,0	— 3,0	— 2,2	— 0,88	0	250	9,0
	101	— 2,3	— 2,7	— 2,2	— 0,55	0	300	11,0

terons aux figures 25 et 26 où l'on a porté en ordonnée

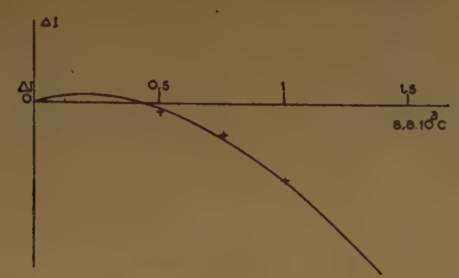


Fig. 25. — ΔI en fonction de c; (e = 101 V/cm; ν = 25 c/s)
Bentonite en suspension dans l'eau

la grandeur de l'effet et en abscisse la concentration. On remarque sur ces figures qu'il existe une concentration c_0 pour laquelle ΔI change de signe. Aux concentrations inférieures à c_0 ΔI est positif.

Si l'on veut étudier les phénomènes en l'absence d'interactions entre particules on extrapole les résultats à concentration nulle. Les courbes 27 et 28 représentent dans ces conditions la variation de ΔI/I en fonction de e^2 et ceci à différentes fréquences.

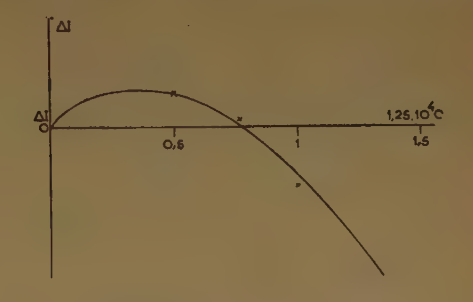


Fig. 26. — Δ I en fonction de c; (e = 50, 5V/cm; ν = 1,52 c/s)
Hectorite en suspension dans l'eau

On voit que les résultats ne sont pas simples et prennent des allures différentes pour la bentonite et pour l'hectorite. En particulier pour la bentonite, l'effet est positif aux fréquences élevées et présente

TABLEAU IV

Effet du champ électrique sur l'intensité de la lumière diffusée : suspensions d'hectorite dans l'eau.
λ = 4 560 Å c_0 = 12.10⁻⁵ g/cm³

Concentration	Champ V_{eff}/cm	100 ΔI/I 1,52 c/s	5 c/s	12,5 c/s	25 c/s	33,3 c/s	Champ V_{eff} cm	100 ΔI/I 50 c/s
c_0	33,6	—1,23	—0,27	0,5	1,0	0,75	50	2,65
							75	5,15
	50,5	—1,4	—0,47	1,3	1,83	2,15	100	8,1
							125	12,0
	67,2	—1,4	—0,4	2,3	3,6	3,8	150	14,5
							200	19,5
	84	—1,4	—0	3,0	4,6	5,7	250	22,8
2/3 c_0	33,6	—0,5	—0,5	0,95	1,33	2,2	50	3,3
							75	6,9
	50,5	—0,6	—0,4	2,6	3,2	3,8	100	11,4
							125	15,7
	67,2	0	+0	4,15	5,4	5,8	150	18,6
							200	25
	84	+1,0	—	5,3	7,1	8,5	250	30,3
1/2 c_0	33,6	0	0,6	1,37	2,1	2,2	50	3,7
							75	7,6
	50,5	0,3	1,4	3,0	4,9	4,6	100	12,7
							125	18,5
	67,2	0,7	2,0	4,8	7,9	8,0	150	22,6
							200	29,8
	84	1,8		6,1	9,8	10,8	250	36,2
1/3 c_0	33,6	0	1,0	1,8	2,95	2,85	50	4,2
							75	8,7
	50,5	1,4	2,04	4,5	5,4	6,0	100	13,9
							125	19,0
	67,2	2,25	5,1	7,1	9,1	8,8	150	24,2
							200	33
	84	3,8	5,1	8,7	11,5	11,9	250	39

un changement de signe en fonction du champ aux fréquences intermédiaires.

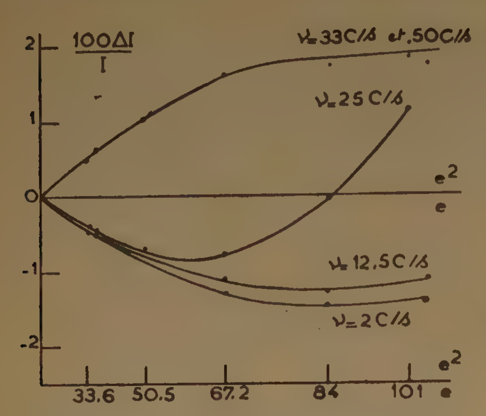


Fig. 27. — Δ I/I en fonction de e^2; $c = 0$: Bentonite en suspension dans l'eau.

Pour l'hectorite, par contre, l'effet est toujours positif pour les champs étudiés, mais les courbes présentent des points d'inflexions.

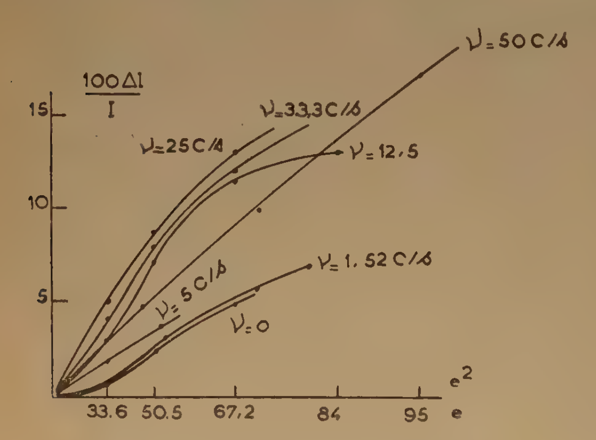


Fig. 28. — Δ I/I en fonction de e^2; $c = 0$: Hectorite en suspension dans l'eau.

Afin de mieux se rendre compte, on peut reporter les mêmes résultats en fonction de la fréquence (fig. 29 et 30) pour différentes valeurs du champ. On voit ainsi sur la figure 29, par exemple, qu'il existe une fréquence ν_0 pour laquelle l'effet observé est nul. Pour les fréquences $\nu < \nu_0$, Δ I/I est négatif, pour $\nu > \nu_0$ Δ I/I est positif. La fréquence d'inversion est d'ailleurs pratiquement indépendante de la tension appliquée.

Pour l'hectorite Δ 1/1 est toujours positif, mais augmente d'abord rapidement avec la fréquence, puis passe par un maximum pour enfin décroître lentement.

4. *Discussion des résultats.*

Tous ces résultats semblent difficiles à expliquer. Les anomalies observées ne peuvent pas être attri-

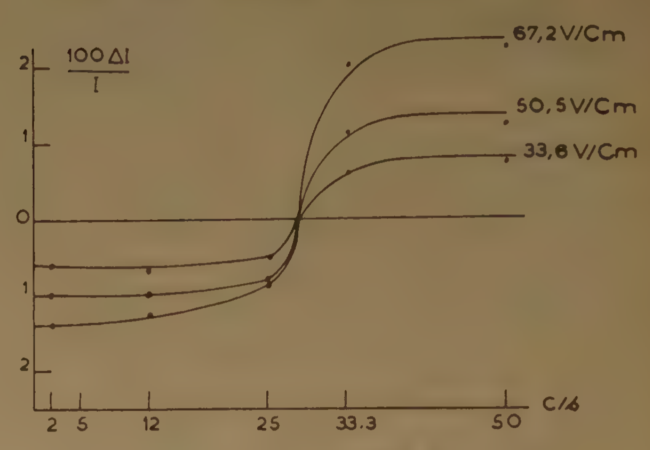


Fig. 29. — Δ I/I en fonction de ν; c = 0 : Bentonite en suspension dans l'eau.

buées à des effets d'interactions puisqu'elles subsistent après extrapolation des résultats à concentration nulle.

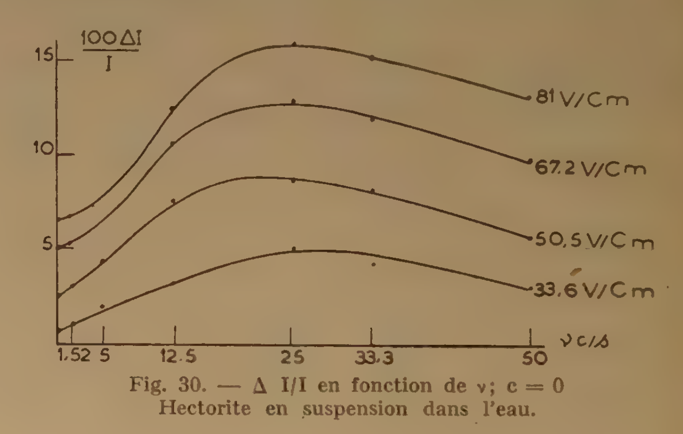


Fig. 30. — Δ I/I en fonction de ν; c = 0 Hectorite en suspension dans l'eau.

Si l'on admet que le milieu ne contient qu'une espèce de particule, l'explication des phénomènes est à peu près impossible. Il serait, par exemple, nécessaire de supposer un changement de structure des particules en fonction du champ appliqué ou tout au moins une saturation complète de l'effet pour des champs très faibles. Ces faits paraissent très difficiles à justifier.

Nous avons donc repris l'hypothèse de Rabinovitch qui consiste à admettre l'existence dans la solution de deux types distincts de particules. Nous la compléterons en précisant que ces deux types de particules diffèrent uniquement par leur propriétés électriques et sont géométriquement semblables. Nous supposerons, en effet, que les particules (1) portent un

moment permanent perpendiculaire à leur plan, les particules (2) ne possèdent qu'un moment induit dont la direction est évidemment parallèle au plan des feuillets. Nous admettrons, en outre, que les moments induits des particules (1) sont négligeables par rapport à leur moment permanent.

Nous examinerons plus loin la manière dont ces hypothèses peuvent être conciliées avec nos connaissances de la structure des argiles. Pour l'instant essayons simplement de retrouver les résultats expérimentaux.

Dans le cas des particules rigides la variation de l'intensité diffusée étant liée de manière simple à la direction du champ électrique, nous limiterons nos raisonnements au cas où $\alpha = \frac{\pi}{2}$, le champ électrique est alors perpendiculaire à la direction du vecteur $\vec{s}$, défini précédemment.

a) Etude à concentration nulle.

Le champ électrique exerce sur les particules (1) c'est-à-dire sur celles qui portent un moment permanent un couple d'orientation considérable. Ces particules tendent donc à se placer de telle façon que leur plan soit perpendiculaire à la direction du champ et ΔI sera par conséquent négatif. Si l'on porte $\Delta I/I$ en fonction de e^2, la courbe représentative (fig. 31) est d'abord linéraire, mais étant donné la grande valeur du couple, les phénomènes de saturation interviennent rapidement et la courbe s'incurve Les particules (2), au contraire, ont tendance à s'orienter de manière à ce que leur plan contienne la direction du champ, la variation de l'intensité diffusée correspondante est donc positive (fig. 31). D'autre part le couple d'orientation étant bien plus faible que précédemment, les phénomènes de saturation n'interviennent que plus tard.

Suivant la proportion de particules (1) et (2), la variation résultante est représentée par la courbe *a*

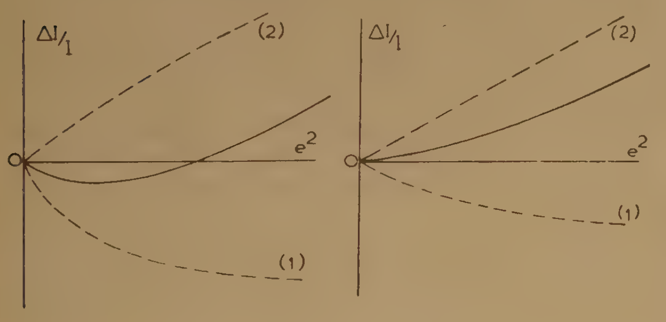


Fig. 31. — *a* et *b*.

ou *b* de la figure 36. Ces courbes sont conformes aux courbes expérimentales (fig. 23 et 24).

Supposons maintenant que la tension soit fixe et faisons varier la fréquence. Qualitativement l'allure des phénomènes est celle que l'on observerait avec des bâtonnets, et pour chaque espèce de particules les variations de Δ I en fonction de la fréquence sont données par des expressions analogues aux expressions (I, 24) et (I, 25). On note que pour des fréquences élevées ΔP s'annule, si l'orientation est due à un moment permanent, alors que sa valeur moyenne reste théoriquement constante, lorsque l'orientation est due à un moment induit (fig. 32).

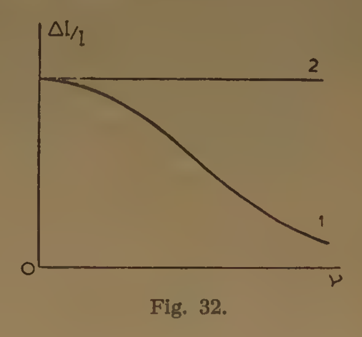


Fig. 32.

Si l'on se rappelle d'autre part que dans le premier cas la variation de l'intensité diffusée est négative,

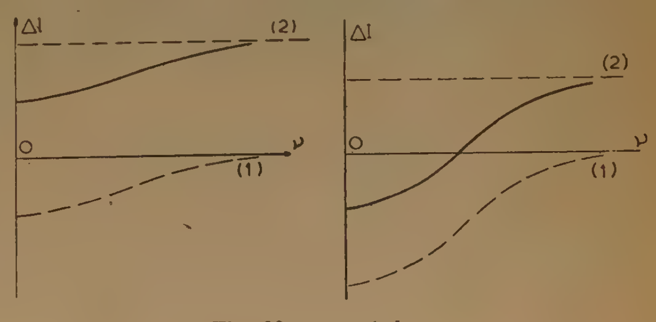


Fig. 33. — *a* et *b*.

alors qu'elle est positive dans le second, on voit que l'effet résultant est représenté par des courbes du genre de celles reproduites sur les figures 33 *a* et 33 *b* qui sont elles aussi en bon accord qualitatif avec les courbes expérimentales (fig. 29 et 30).

b) Etude de l'effet de la concentration.

Nous avons vu (fig. 25 et 26) que pour une fréquence et un champ donné Δ I, en général d'abord positif, passe par un maximum, s'annule puis devient négatif.

On ne peut pas attribuer ce comportement à la formation d'agrégats dont la grandeur serait fonction de la concentration. En effet, le dépouillement des résultats de diffusion de la lumière en l'absence de champ montre que la masse des particules en solution ne varie pas avec la concentration. En présence

du champ l'effet des particules à moment permanent devient prépondérant aux fortes concentrations.

Il paraît raisonnable de supposer que les interactions entre particules dipolaires, c'est-à-dire du type (1), sont plus importantes que celles qui existent entre les particules dénuées de moment permanent. Si nous admettons donc, en première approximation, que les interactions sont négligeables dans le second cas, il faudra, pour expliquer les résultats expérimentaux, admettre que Δ I croît plus vite que c pour les particules à moment permanent. Ceci peut très bien se concevoir : en effet, on sait qu'il existe dans les solutions moyennement concentrées des forces tendant à placer les particules parallèlement les unes aux autres. Un tel ensemble s'orientera en bloc dans le champ électrique et il en résultera une augmentation de l'effet dû aux particules du type (1), d'où la forme des résultats expérimentaux (fig. 34).

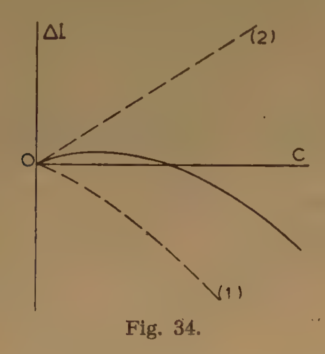


Fig. 34.

Cette interprétation peut paraître osée, et nous ne disposons pas d'autres expériences pour la vérifier. Mais elle peut constituer une hypothèse de départ pour une étude plus détaillée des effets de la concentration.

c) *Essai d'analyse quantitative.*

L'hypothèse de Rabinovitch, que nous avons reprise, permettant une description qualitative des phénomènes, nous avons essayé de l'appliquer quantitativement aux résultats obtenus par extrapolation à concentration et à fréquence nulles. Pour cela nous avons séparé les effets des particules (1) et (2) : nous avons supposé que pour une fréquence suffisamment élevée (50 c/s pour les bentonites, 25 c/s pour les hectorites), l'effet dû aux particules (1) est négligeable et que seules entrent en ligne de compte les variations dues aux particules (2), indépendantes de la fréquence.

Les deux graphiques (35) et (36) montrent dans ces conditions la décomposition des courbes expérimentales en leurs éléments constitutifs.

En désignant par $\Delta^{(1)}$ I et $\Delta^{(2)}$ I les variations d'intensité correspondant respectivement aux particules (1) et (2) on en déduit pour la bentonite :

$$\frac{\Delta^{(1)}_{\perp} I}{I e^2} = -0{,}29 \pm 0{,}01 \; u.e.s.$$

$$\frac{\Delta^{(2)}_{\perp} I}{I e^2} = +0{,}12 \pm 0{,}01 \; u.e.s.$$

et pour l'hectorite :

$$\frac{\Delta^{(1)}_{\perp} I}{I e^2} = -0{,}95 \pm 0{,}05 \; u.e.s.$$

$$\frac{\Delta^{(2)}_{\perp} I}{I e^2} = +1{,}15 \pm 0{,}05 \; u.e.s.$$

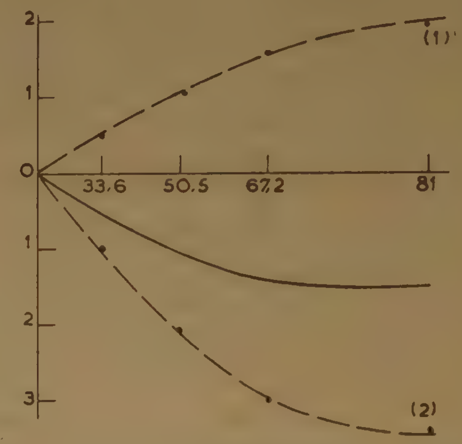


Fig. 35. — Séparation de la courbe Δ I/I (e^2) relative à la bentonite en ses deux constituants (1) et (2).

Si l'on connaissait la grandeur des paramètres électriques correspondant aux particules (1) et (2), on pourrait tenter de déterminer leurs proportions

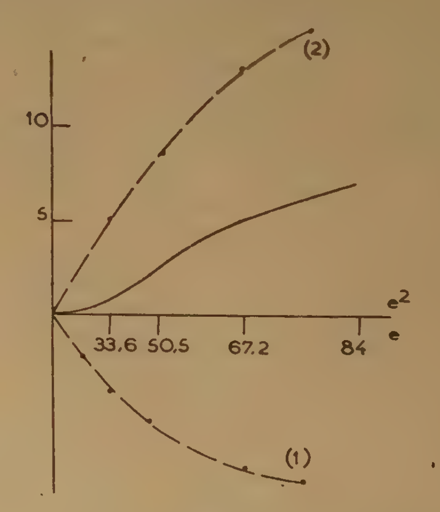


Fig. 36. — Séparation de la courbe Δ I/I (e^2) relative à l'hectorite en ses deux constituants (1) et (2).

dans le mélange. Ceci étant impossible nous remarquerons seulement que la proportion de particules (1)

doit être assez faible, puisque, à concentration égale, l'effet dû aux particules orientées par moment permanent est beaucoup plus fort que celui dû aux particules orientées par moment induit.

Voyons maintenant comment on peut concilier l'hypothèse de l'existence de deux types de particules avec nos connaissances sur la structure des argiles.

Reprenons pour cette discussion le modèle de la bentonite proposé par HENDRICK et HOFFMANN (fig. 21). La structure d'un tel feuillet étant symétrique par rapport à son plan médian il est évident qu'il ne saurait exister de moment permanent perpendiculaire à ce plan.

Mais on a trouvé dans certaines bentonites ([18]) une très forte proportion de kaolinite. Or la kaolinite (fig. 37) ne présente pas la symétrie de la bentonite puisqu'elle ne comporte qu'une seule couche de silice tétraédrique et une seule couche d'alumine octaédrique. Ces particules sont donc dissymétriques par rapport au plan médian, et possèdent un moment permanent perpendiculaire à ce plan.

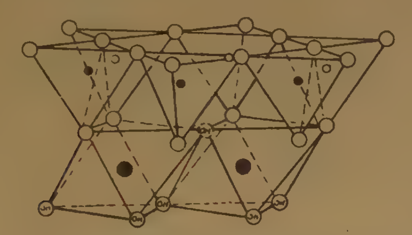


Fig. 37. — Représentation schématique de la structure de la kaolinite : O oxygènes; OH Hydroxyles • Aluminium; ● Silicium.

Jusqu'ici la présence de telles particules ne semble pas avoir été signalée dans les bentonites du Wyoming et l'hectorite. Les analyses aux Rayons X (*) ont montré que, si elles existaient, leur concentration serait inférieure à 5 %.

Enfin, s'il est exact que les hypothèses faites permettent d'interpréter de manière simple et complète les résultats expérimentaux, il ne faut pas oublier que nous nous sommes limités à une analyse qualitative et que l'on aurait pu concevoir d'autres explications (ellipsoïde d'inertie très aplatie, d'où différentes possibilités de résonance, variation discontinue dans la structure interne en fonction du champ électrique etc.). Celle que nous avons exposée semble la plus plausible, mais, aussi longtemps qu'elle n'aura pas été confirmée par d'autres méthodes elle restera discutable.

(*) Cette analyse a été faite par M. WEY de l'Institut de Minéralogie de Strasbourg, à qui nous tenons à exprimer tous nos remerciements.

III. ÉTUDE DE DEUX ÉCHANTILLONS D'ACIDE THYMONUCLÉIQUE (A.T.N.)

A. Introduction.

Nous étudierons dans ce paragraphe deux échantillons d'acide thymonucléique (A.T.N.).

Le premier (*), que nous désignerons par CV3, a été obtenu par la méthode de HAMMARSTEN ([20]).

Le second, désigné par $CV5_a$, a été extrait suivant la méthode de SIGNER et SCHWANDER ([48]). Mais au lieu de séparer la protéine par un contact de 15 jours avec une solution de NaCl saturée, on a réalisé deux contacts successifs de deux jours.

B. Mesures au photogoniodiffusomètre.

Les déterminations des masses moléculaires ont été faites par J. POUYET et G. WEIL au Laboratoire du Centre, sur les échantillons dissous dans une solution de NaCl, 0,1 M.

La variation de l'indice de réfraction en fonction de la concentration, dn/dc, mesurée à l'interféromètre est de $0,170 \pm 0,002$ cm³/g.

On déduit des mesures les grandeurs suivantes : pour la fraction CV3

$$M = 2150000 \pm 5\ \%$$
$$\rho^2 = 1,2.10^6 \pm 5\ \%\ \text{Å}^2$$
$$Z = I(45^o)/I(135^o) = 3,2 \pm 0,1$$
$$B = -7,8.10^6 \left(\text{défini par } \frac{c}{I} = \frac{1}{M} + \frac{2\,Bc}{RT}\right)$$

pour la fraction CV5*a*

$$M = 16,5.10^6 \pm 10\ \%$$
$$\rho^2 = 5.10^6\ \text{Å}^2 \pm 10\ \%$$
$$Z = 4,3 \pm 0,1$$
$$B = 0$$

C. Mesure de la variation de l'intensité diffusée en présence du champ électrique.

Lorsque nous voulons étudier les phénomènes en présence d'un champ électrique, nous sommes évidemment obligés d'opérer sur des fractions d'A.T.N. dissoutes dans de l'eau pure. Or, si l'on mesure l'intensité de la lumière diffusée par de telles solutions on s'aperçoit que les résultats expérimentaux conduisent à des masses moléculaires beaucoup trop élevées. Cette anomalie est évidemment due

(*) Ces échantillons ont été préparés au C.R.M. par M. VENDRELY et Mlle KNOBLOCH que nous tenons à remercier.

aux interactions entre particules dissoutes, mais son interprétation quantitative n'a pas encore pu être donnée.

Les résultats que nous avons obtenus n'ont donc en attendant, qu'une valeur qualitative.

En présence d'un champ électrique, les comportements des deux échantillons sont entièrement différents. Alors que la fraction CV3 présente un effet extrêmement important, nous n'avons pu mettre en évidence aucune variation de l'intensité de la lumière diffusée par les solutions de CV5*a*, même pour les champs les plus élevés. Si cette fraction présente un effet, il est au moins 100 fois plus petit que celui de la première fraction.

Dans le tableau V nous avons reporté les valeurs expérimentales de 100 Δ I/I pour trois concentrations différentes de CV3. La disposition adoptée est la même que pour le V.M.T.

Des mesures préliminaires nous ayant montré que l'effet était le même en courant continu et en courant alternatif 50 c/s, nous avons fait toutes nos expériences en courant alternatif, ce qui diminue considérablement les effets gênants de l'électrolyse de la solution.

$\Delta_{//}P$ étant négatif, le moment électrique est porté par la direction de plus grand allongement de la particule.

D'autre part :

$$\Delta_{//} P = -2 \Delta_{\perp} P$$

par conséquent, en solution dans l'eau, les particules se comportent comme des particules rigides.

La figure 45 représente les variations de Δ I/I en fonction du carré du champ e^2. On observe, même pour des champs relativement faibles, un effet de saturation.

Aux erreurs d'expériences près, qui d'après la dispersion des valeurs expérimentales semblent ici plus élevées que dans les cas examinés précédemment Δ I/Ie^2 est indépendant de la concentration et l'on trouve :

$$\Delta_{\perp} I/I\, e^2 = 0{,}55 \pm 0{,}05 \ u.e.s.\ C.G.S.$$

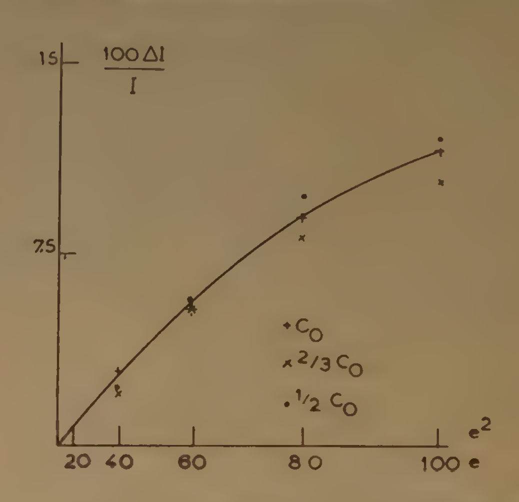


Fig. 38. — ΔI/I en fonction de e^2: A.T.N. (fraction CV3) en solution dans l'eau.

La différence de comportement entre les deux échantillons pourrait s'expliquer, soit par une différence de forme : l'échantillon CV3 serait anisodiamétrique, l'échantillon CV5*a* à symétrie sphérique,

TABLEAU V

Variation de l'intensité diffusée par des solutions aqueuses d'A.T.N. (Echantillon CV3) en fonction du champ électrique d'orientation.

courant alternatif 50 c/s; λ = 4 560 Å; c_0 = 10,9.10⁻⁵g/cm³

Concentration	Champ Volt/cm	100 Δ I/I					
		I		II		III	
c_0	19	— 0,4	— 0,45	0,2	0,22	0,75	0,67
	38	— 1,7	— 1,9	0,8	0,95	3,2	2,85
	57	— 3,8	— 3,6	2,0	1,8	5,1	5,4
	76	— 5,5	— 5,9	3,2	2,95	9,0	9,8
	95	— 7,4	— 7,6	4,2	3,8	11,0	11,4
2/3 c_0	38	— 1,78	— 1,35	0,6	0,65	1,65	2,0
	57	— 3,2	— 3,6	2,3	1,8	5,2	5,4
	76	— 4,7	— 5,4	3,3	2,7	8,3	8,1
	95	— 6,1	— 6,9	3,9	3,45	10,7	10,3
1/2 c_0	38	— 2,0	— 1,3	0,67	0,66	1,3	2,0
	57	— 4,2	— 3,7	1,78	1,85	5,1	5,5
	76	— 6,2	— 6,5	3,3	3,25	10	9,75
	95	— 8,0	— 9,0	4,9	4,5	14	13,5

soit par une différence dans les caractéristiques électriques. Ainsi il se pourrait que l'échantillon CV3 seul possède un moment permanent.

Mais par suite des difficultés expérimentales de préparation et des fortes interactions en solution non saline, cette étude préliminaire ne nous permet guère de tirer d'autres renseignements de ces résultats.

Toutefois il nous semble important d'avoir pu confirmer simplement que les particules étaient rigides et d'avoir donné un critère rapide permettant de distinguer différents types de préparation.

N° 41. — DIFFUSION DE LA LUMIÈRE PAR LES SOLUTIONS MACROMOLÉCULAIRES

III. — Étude expérimentale dé l'effet d'un champ électrique sur les molécules en chaînes,

par Constant WIPPLER

[*Centre de Recherches sur les Macromolécules, Strasbourg.*]

(*Manuscrit reçu le* 18.11.55.)

SOMMAIRE

Les mesures de l'effet du champ électrique sur la lumière diffusée par des solutions de poly- D- L-phényl-alanine montrent qu'en solution dans du benzène, ces molécules se comportent comme des chaînes de Gauss flexibles. Nous déterminons la grandeur du moment électrique porté par ses chaînons.

Les résultats expérimentaux sur des solutions de nitrocellulose ne présentent qu'une valeur qualitative. Il semble que l'on puisse rencontrer aussi bien des échantillons de molécules flexibles que rigides.

La méthode préconisée est limitée, en pratique, au fait qu'elle exige, dans le cas des molécules en chaîne au moins, des molécules porteuses de moment électrique permanent. Cette restriction tomberait, si l'on remplaçait le champ d'orientation électrique par un champ hydrodynamique.

A. Étude d'une fraction de poly-D-L-phényl-alanine.

1. *Généralités.*

L'une des conséquences de l'intérêt croissant qu'ont suscité depuis plusieurs années les macromolécules dans le domaine biologique a été l'apparition de polypeptides synthétiques.

Citons tout particulièrement les nombreux travaux de Ambrose, Bamford, Hanby et Happy [pour la bibliographie voir (2)] en Angleterre. D'après ces auteurs la majorité des polypeptides pourrait se présenter sous deux formes. L'une, la forme α, peut être considérée comme une chaîne très repliée, l'autre la forme β est assimilable à une chaîne relativement tendue.

Alors que dans la forme α on ne rencontrerait que des liaisons hydrogènes intramoléculaires, la forme β se prêterait à des liaisons hydrogènes intermoléculaires. Ce fait se traduit par une différence de solubilité : la forme α étant nettement plus soluble que la forme β dans les solvants non polaires.

L'échantillon (*) que nous avons étudié est du poly-D-L-phényl-alanine (Sp. 194 B) de formule :

$$\left[-CO-CH-NH- \right]_n \text{ avec } CH_2-C_6H_5 \text{ sur } CH$$

Toutes nos mesures ont porté sur des solutions benzéniques ($dn/dc = 0{,}084 \pm 0{,}01$ cm³/g).

2. *Mesures au photogoniodiffusomètre.*

On remarquera sur le diagramme de diffusion (fig. 39), que la courbe représentative de I^{-1} (θ) en

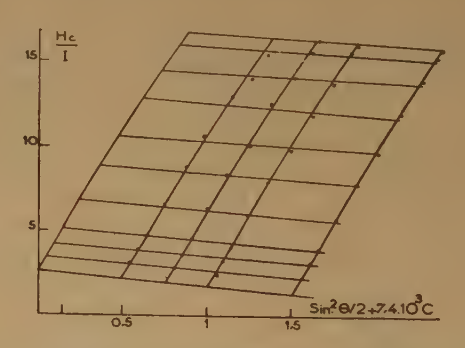


Fig. 39. — Diagramme de diffusion de la lumière : poly-D-L-phénylalanine en solution dans le benzène ($\lambda = 5\,460$ Å ; $t = 25°$)

fonction de $\sin^2 \theta/2$ reste très voisine de sa tangente à l'origine. L'extrapolation de I^{-1} (θ) à angle nul

(*) Cet échantillon provient du laboratoire du Professeur C. H. Bamford. Nous le devons à l'amabilité de M. H. J. Hyde du Collège de Bradford.

et à concentration nulle est donc assez facile et conduit à une masse moléculaire de :

$$M = 2\,500\,000 \pm 5\ \%$$

Si nous supposons que la molécule est assimilable à une chaîne de Gauss, l'écart quadratique moyen entre les extrémités de la chaîne calculé à partir de la pente p_0 à l'origine est de :

$$\sqrt{\overline{r^2}} = 3100 \pm 200\ \text{Å}$$

Le second coefficient du viriel, B, est négatif et a pour valeur :

$$B = -2.10^6$$

3. *Mesure de la variation de l'intensité diffusée en présence du champ électrique.*

Contrairement à ce que nous avons obtenu jusqu'ici on constate que $\Delta_{\perp}P$ est nul. D'après les résultats théoriques exposés dans la première partie, ceci ne peut s'expliquer qu'en admettant que les molécules sont assimilables à de pelotes statistiques à rotations internes libres dont les éléments portent un moment permanent.

Le tableau VI montre d'autre part que $\Delta_{//}P$ est négatif et que, par conséquent, ces moments électriques sont dirigés, en moyenne, suivant l'axe des éléments.

TABLEAU VI

Variation de l'intensité diffusée par des solutions benzéniques de poly-D-L-phényl alanine en fonction du champ électrique d'orientation.

Courant continu $\lambda = 4\,560$ Å $c_0 = 13{,}8.10^{-5}$ g/cm³

Concentration	Champ Volt/cm	100 ΔI/I	
		I	II
c_0	1.430	— 0,57	0
	2.860	— 1,72	0
	4.300	— 3,4	0
	5.700	— 6,9	0
1/2 c_0	1.430	—	0
	2.860	— 2,3	0
	4.300	— 4,2	0
	5.700	— 7,1	0

La variation de $\Delta_{//}I$ en fonction de e^2 (fig. 40) est linéaire dans tout le domaine étudié, c'est-à-dire jusqu'à des champs de l'ordre de 6 000 V/cm, et l'on trouve :

$$\frac{I_0(90^\circ) - I(90^\circ)}{I_0(90^\circ)\, e^2} = 1{,}83.10^{-4} \pm 10\ \%\ u.e.s.$$

Connaissant d'autre part les dimensions de la chaîne et la longueur d'onde de la lumière utilisée on peut calculer le moment électrique η_0 de la particule par unité de longueur, c'est-à-dire la quantité

$$\eta_0 = \frac{\mu_0}{a}$$

On a en effet d'après la relation (I, 61) lorsque $\theta = 90^\circ$:

$$\frac{\Delta_{//}P^{-1}}{e^2} = -\frac{2}{3}\frac{\pi^2}{\lambda'^2}p_0^2\left(\frac{\eta_0}{3\,KT}\right)^2$$

où p_0 est, rappelons-le, la pente à l'origine de la courbe représentative de $P^{-1}(\theta)$ en fonction de $\sin^2 \theta/2$.

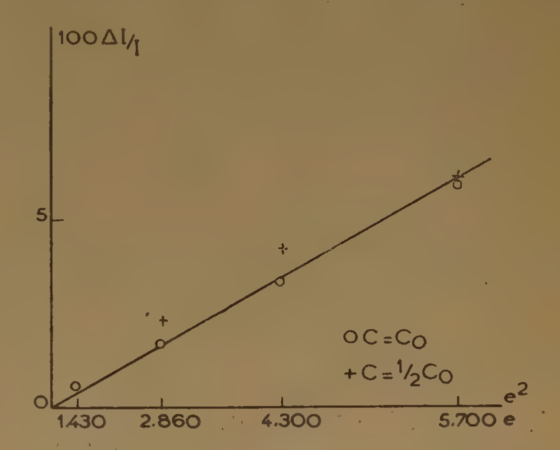


Fig. 40. — Δ I/I en fonction de e^2 : poly-D-L-phényl alanine en solution dans le benzène.

On obtient ainsi :

$$\eta_0 = 0{,}49.10^{-18}\ u.e.s./\text{Å} = 0{,}49 \pm 0{,}03\ \text{Debye/Å}$$

4. *Discussion des résultats.*

Il serait tentant d'attribuer la masse moléculaire élevée de l'échantillon à la formation de complexes par liaisons hydrogènes intermoléculaires.

Toutefois, nous devons remarquer que les variations de l'intensité diffusée en fonction de la concentration paraissent parfaitement normales et que les déterminations répétées de la massse moléculaire au photogoniodiffusomètre ont toujours conduit à la même valeur. S'il existait des complexes ils seraient donc extraordinairement stables. D'autre part, Ambrose et Elliot [1] pensent, d'après les résultats qu'ils ont obtenus en spectrographie I.R. que les polypeptides synthétiques, dissous dans un solvant non polaire comme le benzène, se présentent toujours sous la forme α.

Ces mêmes expériences montrent qu'il n'existe pas de liaisons hydrogènes intermoléculaires et que par conséquent le soluté se trouve à l'état de dispersion moléculaire.

D'après PAULING [42] de tels polypeptides seraient assimilables (fig. 41) à des hélices rendues rigides par des liaisons hydrogènes intramoléculaires. Mais ces hélices ne sauraient être parfaitement rigides.

Fig. 41.

En effet, la diffusion de la lumière conduit pour la dissymétrie à une valeur de 3,2 incompatible avec le modèle du bâtonnet. Il semble donc logique d'admettre que cette hélice est légèrement déformable, ce qui permet, si elle est suffisamment longue, de l'assimiler à une chaîne de GAUSS à grands éléments statistiques. Cette hypothèse est d'ailleurs confirmée par la valeur élevée de l'écart quadratique moyen comparée aux valeurs que l'on obtient pour des chaînes du type polystyrolène par exemple.

Ces résultats, joints au fait que $\Delta_{\perp}P$ est nul, forment donc un ensemble cohérent.

On voit d'autre part, en utilisant le modèle en hélice, que les moments électriques de N-H...O-C sont toujours situés dans la direction de l'axe de la chaîne. Ce fait est confirmé par la valeur du moment électrique, η_0, qui est bien de l'ordre de grandeur auquel on pouvait s'attendre dans ces conditions. En effet, si le moment n'était pas dirigé suivant l'axe du chaînon ou si les moments étaient dirigés alternativement dans un sens et dans l'autre, on devrait trouver une valeur bien plus faible.

AMBROSE [1] et ses collaborateurs ont proposé pour les polypeptides un modèle différent, et il était intéressant de voir si nos résultats permettaient de les distinguer.

On sait que d'après ces auteurs la chaîne aurait la configuration représentée par la figure 42 et serait donc un ruban plus ou moins flexible. Les moments étant ici également dirigés suivant la direction des chaînons, l'allure des résultats n'est pas modifiée et ce type d'expérience, s'il confirme l'assimilation des chaînes longues à des chaînes statistiques à trois ou à deux dimensions, ne permet pas de distinguer entre les différents modèles proposés.

Fig. 42.

B. Étude de fractions de nitrocellulose et d'autres molécules en chaîne.

1. *Les nitrocelluloses.*

a) *Généralités.*

Nous disposions de deux types de fractions de nitrocellulose. Celles que nous désignerons par A ont été obtenues par nitration d'un échantillon de coton de linter dans les laboratoires de P. DOTY [voir à ce sujet la publication de HOLTZER, BENOÎT et DOTY [25]]. Son fractionnement a été réalisé au C.R.M. par KOHLER d'après les indications données dans la même publication.

Celles que nous désignerons par B avaient été préparées il y a plusieurs années, par SCHWANDER, la nitration étant obtenue par l'action d'un mélange NO_3H-P_2O_5 sur du coton n'ayant subi aucun traitement préalable. Le fractionnement s'est fait par précipitation fractionnée de solutions acétoniques avec de l'eau.

Ces derniers échantillons ont sans doute subi, depuis leur préparation, une dégradation assez importante.

Les taux de nitration des deux groupes d'échantillons (*) sont :

pour les échantillons A $N = 13,8\ \%$.
et pour les échantillons B $N = 11,3\ \%$

Rappelons que pour la cellulose trinitrée le taux théorique est de 16,8 %.

b) *Mesures au photogoniodiffusomètre.*

Les masses moléculaires étudiées variaient entre 700 000 et 2 500 000 pour les fractions A et entre

(*) Cette détermination a été effectuée par le Laboratoire de Chimie Organique de Saint-Gobain, que nous tenons à remercier ici.

300 000 et 900 000 pour les fractions B. Le solvant utilisé était l'acétate d'éthyle

$$dn/dc = 0{,}103 \pm 0{,}001 \text{ cm}^3/\text{g}.$$

Nous avons reproduit, à titre d'exemple, le diagramme de diffusion de la lumière obtenu avec l'échantillon A non fractionné (fig. 43); il permet de calculer les valeurs suivantes :

$$\underline{M} = 1\,550\,000 \pm 5\ \%$$
$$\sqrt{r^2} = 4\,250 \pm 200\ \text{Å}$$
$$B = 2{,}2.10^7$$

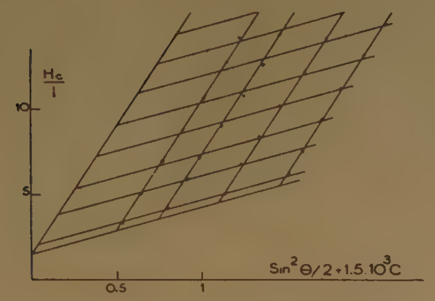


Fig. 43. — Diagramme de diffusion de la lumière : Nitrocellulose, échantillon A ($\lambda = 5\,460$ Å ; $t = 20°$).

Par suite de leur dégradation, les fractions B étaient très polydispersées, ce qui se traduit par une forte concavité de la courbe représentative de I^{-1} (θ) en fonction de $\sin^2 \theta/2$. La figure 44 donne le diagramme de diffusion d'une telle fraction après purification par reprécipitation fractionnée d'une solution acétonique avec de l'eau.

On en déduit :

$$\underline{M} = 690\,000 \pm 40\,000$$
$$\sqrt{\overline{r^2}} = 2\,400 \pm 200\ \text{Å}$$
$$B = 3.10^6$$

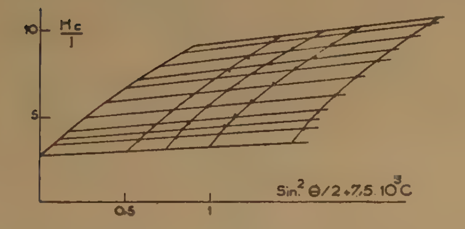


Fig. 44. — Diagramme de diffusion de la lumière : Nitrocellulose, échantillon B ($\lambda = 5\,460$ Å ; $t = 20°$).

c) Mesures de la variation de l'intensité diffusée en présence d'un champ électrique.

La formule chimique des nitrocelluloses (fig. 45) nous laisse prévoir l'existence d'une composante du moment électrique assez importante suivant la direction de l'axe du chaînon.

D'autre part les valeurs des écarts quadratiques moyens mesurés sont très importantes (jusqu'à 5 000 Å pour la fraction de masse 2 500 000). D'après la formule (I, 61), nous devrions donc nous attendre à une variation considérable de l'intensité diffusée en fonction du champ électrique appliqué.

```
 [        NO²   NO²                CH₂NO              ]
 [          \   /                    |                ]
 [          C — C                    C — O            ]
 [        / H   H \                / H     \          ]
 [ — O — CH         HC — O — CH              HC —     ]
 [        \ H     /                \ H   H /          ]
 [          C — O                    C — C            ]
 [         /                        /     \           ]
 [      CH²NO₂                    NO²    NO²          ]n
```

C'est ce que l'on observe effectivement sur la plupart des échantillons. Mais ces variations ne semblent pas toujours obéir aux lois théoriques que nous avons établies. C'est ainsi, par exemple, que la fraction A ayant la masse moléculaire la plus élevée ne présente pas d'effet.

D'autre part, malgré les nombreuses précautions et en particulier, malgré l'élimination aussi complète que possible de l'eau que pouvait contenir l'acétate d'éthyle, les mesures quantitatives sont extrêmement difficiles. On observe une instabilité inexplicable de l'intensité diffusée en présence du champ. Nous nous contenterons donc de signaler quelques-uns des résultats obtenus, sans essayer de leur donner une explication quantitative.

La variation $\Delta_{//} I$ est toujours négative ce qui montre, comme il fallait s'y attendre, que le moment électrique a une composante importante dirigée suivant l'axe du chaînon. Mais dans le domaine des champs dans lequel nous avons opéré (entre 1 000 et 4 000 V/cm) Δ I n'est pas proportionnel au carré du champ et paraît être une fonction linéaire de ce dernier. Il est possible que cela soit dû au fait que pour obtenir un effet mesurable nous sommes obligés d'utiliser des champs intenses de sorte que l'on a déjà un début de saturation des orientations.

Dans ces conditions il est évidemment impossible de caractériser l'effet par la quantité $\Delta\ I/Ie^2$ puisqu'elle n'est pas constante, et nous nous bornerons à comparer les valeurs de Δ I/I mesurées pour un champ donné.

Nulle pour les petites masses moléculaires, la quantité Δ I/I augmente très rapidement avec M, à l'exception toutefois de la fraction que nous avons signalée comme ne présentant pas d'effet.

D'autre part, pour une même masse moléculaire, l'effet mesuré est nettement plus fort pour les échantillons B que pour les échantillons A. Il semble donc que le moment électrique augmente avec une dénitration partielle. Ceci s'explique en admettant que dans la cellulose trinitrée, les groupes NO_2

s'orientent de façon que le moment électrique résultant soit aussi faible que possible.

Une autre différence réside dans le fait que $\Delta_{\perp} P$ est nul pour les fractions du type A alors qu'il a la valeur classique des particules rigides pour les fractions B, c'est-à-dire que

$$\Delta_{\perp} P = 1/2\, \Delta_{//} P$$

Il faudrait donc conclure que les molécules sont flexibles dans le premier cas, et rigides dans le second. Ce résultat inattendu ne peut être considéré comme certain, étant donné les difficultés expérimentales que nous avons rencontrées dans l'étude des nitrocelluloses.

On ne pourrait guère expliquer cette rigidité que par la formation de liaisons intramoléculaires au cours du processus de dégradation, liaisons qui bloqueraient la chaîne dans une configuration donnée.

2. *Etude sur d'autres molécules en chaîne.*

Nous avons également essayé de mesurer l'influence d'un champ électrique sur des molécules telles que des polystyrolènes ou des polyméthacrylates de méthyle. Même en opérant sur des fractions de très haute masse moléculaire, ayant des écarts quadratiques moyens de l'ordre de 5 000 Å, on ne peut pas observer l'effet. L'explication en est immédiate : les moments électriques des éléments de la chaîne, bien que pouvant être assez importants, ne sont pas dirigés suivant l'axe des chaînons et ne peuvent, dans ces conditions, contribuer que très faiblement à l'orientation et à la déformation de la chaîne.

On pourrait alors se demander, s'il ne serait pas intéressant de poursuivre ces expériences en soumettant les molécules à un champ hydrodynamique.

En principe, le champ hydrodynamique présente sur le champ électrique l'avantage d'une plus grande généralité, puisqu'il ne nécessite pas la présence d'un moment électrique.

On sait d'autre part que les mesures de biréfringence d'écoulement sur des molécules en chaîne sont possibles [22,56,9], alors que la biréfringence électrique n'a pas encore pu être mise en évidence sur de telles molécules. Ceci nous laisse supposer que l'orientation par un champ hydrodynamique est beaucoup plus énergique que par un champ électrique.

Enfin, l'existence d'une viscosité de structure pour les solutions de macromolécules en pelote, c'est-à-dire l'existence d'une dépendance de la viscosité intrinsèque du gradient de vitesse permet de prévoir une variation mesurable de l'intensité diffusée par des solutions soumises à un champ hydrodynamique.

CONCLUSION D'ENSEMBLE

Tout au long de ce travail, nous avons essayé de mettre en évidence les résultats que l'on pouvait tirer de l'étude de l'intensité de la lumière diffusée par des solutions de macromolécules ou par des suspensions de particules soumises à un champ électrique.

Dans ce but nous avons tout d'abord établi les formules théoriques permettant de relier la variation de l'intensité diffusée en fonction du champ aux caractéristiques moléculaires.

Ces calculs ont été conduits jusqu'au bout dans deux cas particuliers représentant bien les différents types de particules que l'on peut rencontrer : à savoir pour les particules rigides le bâtonnet infiniment mince et pour les molécules en chaîne, la chaîne de Gauss. Les résultats de cette analyse théorique nous ont en particulier conduit à une méthode expérimentale simple qui permet de distinguer entre particules rigides et particules déformables.

Dans la seconde partie de notre travail nous donnons la description des appareils utilisés. L'un est destiné à la mesure des intensités de la lumière diffusée en l'absence de champ électrique; l'autre sert à la mesure de la variation de l'intensité diffusée en présence d'un champ.

La troisième partie, enfin, rend compte des résultats expérimentaux.

Les mesures faites sur le virus de la mosaïque du tabac nous ont permis de vérifier l'exactitude des considérations théoriques et de déterminer entre autre la polarisabilité électrique de la particule et son anisotropie optique.

Pour la bentonite et l'hectorite les phénomènes observés nous ont conduit à admettre l'existence de particules de deux espèces différentes toutes les deux ayant la forme de feuillets, mais dont l'une seulement porte un moment permanent, perpendiculaire à son plan.

Le résultat important qui ressort de l'étude de l'acide thymonucléique est que la nature des particules dépend essentiellement du mode de préparation. Ainsi pour l'échantillon préparé suivant la méthode de Hammarsten on obtient une molécule de masse relativement faible présentant une très forte variation de l'intensité diffusée, lorsqu'elle est soumise à un champ électrique, alors que la méthode de préparation de Signer aboutit à une particule de très haute masse moléculaire, mais dont l'intensité diffusée n'est pas modifiée par la présence du champ.

Le critère de rigidité indique que le virus, la bentonite et l'acide thymonucléique dans l'eau sont rigides.

Au contraire, les mesures sur le poly-D-L-phényl alanine montrent que nous sommes en présence d'une molécule flexible et nous avons déterminé la position et la grandeur du moment électrique porté par ses chaînons.

Les expériences sur les nitrocelluloses n'ont conduit qu'à des résultats qualitatifs. Il semble que l'on puisse rencontrer aussi bien des échantillons de molécules flexibles que rigides.

L'application de la méthode aux molécules en chaîne est spécialement intéressante, mais est limitée par le fait qu'elle exige des molécules porteuses de moment permanent. En remplaçant le champ électrique par le champ d'orientation hydrodynamique cette restriction tomberait et cette nouvelle méthode devrait, en principe, conduire aux mêmes résultats. Il semble donc, si les difficultés expérimentales ne sont pas trop grandes, que ce soit là une méthode qu'il faille chercher à mettre au point et qui nous permettrait d'accroître nos connaissances sur les propriétés physico-chimiques des macromolécules.

BIBLIOGRAPHIE

(1) E. J. Ambrose et A. Elliot. — *Proc. Roy. Soc.*, **A 206**, 207, 1951 et communication personnelle.
(2) E. J. Ambrose, C. H. Bamford, A. Elliot et W. E. Hanby. — *Nature*, 1951, **167**, 264.
(3) F. C. Bawden, N. W. Pirie, J. D. Bernal et I. Fankuchen. — *Nature*, 1936, **138**, 1051.
(4) H. Benoit. — Thèse Strasbourg, *Ann. de Phys.*, 1951, **6**, 561.
(5) H. Benoit. — *J. Chim. Phys.*, 1952, **49**, 517.
(6) H. Bömmel. — *Helv. Phys. Acta.*, 1948, **21**, 289.
(7) C. I. Carr et B. H. Zimm. — *J. Chem. Phys.*, 1950, **18**, 1616.
(8) R. Cerf et H. Scheraga. — *Chem. Rev.*, 1952, **51**, 186.
(9) R. Cerf. — *Thèse*, Strasbourg, 1951.
(10) S. Chandrasekhar. — *Rev. Mod. Phys.*, 1943, **15**, 1
(11) P, Debye. — *Physik.*, Z. 1927, **28**, 135.
(12) P. Debye. — Cours donné à l'Institut Polytechnique de Brooklyn le 25. 11. 1944 — cf. H. B. Zimm, R. H. Stein et P. Doty. — *Polym Bull.*, 1945, **1**, 90.
(13) M. Deribere et A. Esme. — La Bentonite, *les Argiles Colloïdales et leurs Emplois*, Dunod, Paris, 1951.
(14) H. Dieselhorst et H. Freundlich. — *Phys.*, Z. 1916 17, 117.
(15) J. B. Donnet. — *Thèse, Strasbourg*, 1952.
(16) P. Doty et R. F. Steiner. — *J. Chem. Phys.*, 1950, 18, 1211.
(17) Foshag et Woodford. — *Amer. Min.*, 1936, **21**, 238.
(18) R. E. Grim. — *Clay Mineralogy, New York*, Mc Graw Hill 1953.
(19) A. Guinier. — *Ann. Phys.*, 1939, **12**, 161.
(20) E. Hammarsten. — *Biochem., Z.* 1924, **144**, 382.
(21) W. Heller. — *Actualités Sc. et Ind.*, Hermann et Cie Editeurs (Paris 1939.)
(22) W. Heller, G. Quimfe et Y. Ta. — *The Phys. Rev.*, 1942, **62**, 479.
(23) S. B. Hendricks. — *J. Geol.*, 1942, **50**, 276.
(24) V. Hoffmann, K. Endell et D. Wilm. — *Z. Krist.*, 1933, A **86**, 340.
(25) A. M. Holtzer, H. Benoit et P. Doty. — *J. Phys. Chem.*, 1954, **58**, 624.
(26) P. Horn. — Thèse, Strasbourg, *Ann. Phys.*, 1955, **10**, 386.
(27) P. Horn, H. Benoit et G. Oster. — *J. Chim. Phys.*, 1951, **48**, 530.
(28) K. Jasmund. — *Die silikatischen Tonmineralen, Angewandte Chemie und Chemie-Ingenieur Technick. Mono graph N° 60, Verlag Chemie, GMBH. Weinheim, Bergstr.* 1951.
(29) A. Katchalsky, O. Kunzle et W. Kuhn. — *J. Polym. Sc.*, 1950, **5**, 283.
(30) R. Krishnan. — *Proc. Ind. Ac. Sc.*, 1938, **A 7** 91.
(31) M. A. Lauffer et W. H. Stanley. — *Chem. Rev.*, 1939, **24**, 303.
(32) M. A. Lauffer. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 2412.
(33) M. A. Lauffer. — *Science*, 1938, **87**, 469.
(34) M. A. Lauffer. — *Biol. Chem.*, 1938, **126**, 443.
(35) J. Leray. — *J. Chim. Phys.*, 1955, **52**, 755.
(36) C. E. Marshall. — *J. Phys. Chem.*, 1937, **41**, 935.
(37) H. Mueller. — *Phys. Rev.*, 1939, **55**, 508.
(38) H. Mueller. — *Phys. Rev.*, 1939, **55**, 792.
(39) H. Mueller et B. W. Sakmann. — *Phys. Rev.*, 1939, **56**, 615.
(40) F. J. Norton. — *Phys. Rev.*, 1939, **55**, 668.
(41) G. Oster, P. Doty et B. H. Zimm. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1942, **69**, 1193.
(42) L. Pauling, R. B. Corey et H. R. Branson. — *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 1951, **37**, 205.
(43) A. Peterlin. — *Z. Phys.*, 1938, **111**, 232.
(44) A. Peterlin et H. A. Stuart. — *J. Polym. Sc.*, 1950, **5**, 551.
(45) J. Rabinovitch. — *J. Phys. et le Rad.*, 1946, **7**, 228.
(46) Y. Rocard. — *Ann. Phys.*, 1928, **10**, 472.
(47) H. Schramm et M. Wiedemann. — *Z. für Naturf.*, **6b** 1951, 379.
(48) R. Signer et H. Schwander. — *Helv. Chim. Acta.*, 1950, **33**, 1521.
(49) R. Signer et Ch. Sadron. — *Helv. Chim. Acta.*, 1936, **19**, 1324.
(50) R. S. Subrahmanya, K. S. Gururaja Doss et B. S. Rao. — *Proc. Ind. Ac. Sc.* 1944, **19 A** 405.
(51) C. Wippler. — *J. Phys. Rad.*, 1953, **14**, 65. S.
(52) C. Wippler. — *J. Chim. Phys.*, 1954, **51**, 122.
(53) C. Wippler et H. Benoit. — *Makr. Chem.*, 1954, **13**, 7.
(54) C. Wippler et G. Scheibling. — *J. Chim. Phys.*, 1954, **51**, 201.
(55) B. H. Zimm. — *J. Chem. Phys.*, 1948, **16**, 1093.
(56) W. Zvetkoff et E. Frisman. — *Acta Phys. Chim.*, U.R.S.S. 1945, 20, 363.

N° 42. — FORMULES NOUVELLES SUR LA SEDIMENTATION

par J.M. DUNOYER

[*Maître de conférences à la Faculté des Sciences de Rennes. Chef du Service de Chimie à l'E.N.S.M. (Nantes).*]

(*Manuscrit reçu le* 25.11.55.)

SOMMAIRE

On étudie les vitesses de formation des dépôts de sédimentation en fonction de la dimension des particules solides, dans le cas des particules sphériques en écoulement laminaire et non laminaire. On indique comment les formules obtenues peuvent être étendues à des particules réelles en utilisant les coefficients de sphéricité qui peuvent être déterminés expérimentalement.

Le phénomène de la sédimentation a fait l'objet d'un certain nombre de travaux expérimentaux portant surtout sur l'étude de la vitesse de chute de particules réelles sous l'action de la pesanteur dans un fluide quelconque.

Nous n'avons pu trouver dans la bibliographie aucun travail théorique sur l'évolution de la répartition des dimensions des grains en un point d'une suspension en cours de sédimentation en fonction du temps et de la distribution initiale des dimensions (*).

C'est ce problème qui fait l'objet du présent travail Soit n_i le nombre des grains de diamètre, D_i contenus dans l'unité de volume d'une couche quelconque d'une suspension à l'instant initial. Comment varie n_i en fonction du temps?

Les calculs qui suivent s'appliquent à la sédimentation sous toutes ses formes; que l'on envisage la chute de particules solides dans un liquide sous l'action de la pesanteur ou la séparation des solides et des liquides par centrifugation ou ultracentrifugation ou qu'il s'agisse d'étudier la chute de fines particules solides dans une atmosphère gazeuse.

Nous nous sommes efforcés de traiter le problème de la façon la plus générale, en étudiant les cas des divers régimes possibles d'écoulement du fluide et l'influence de la forme des particules (**).

Nous avons toutefois fait implicitement une hypothèse restrictive en supposant que le nombre des particules par unité de volume était suffisamment petit pour que l'on puisse négliger les interactions des particules les unes sur les autres.

Lorsqu'une particule solide se déplace par rapport au fluide qui l'entoure, la résistance au mouvement due au frottement du fluide sur la surface extérieure de la particule est donnée par l'expression classique de NEWTON :

$$F = fS\frac{\rho v^2}{2}$$

f = coefficient dépendant du régime d'écoulement du fluide

S = Surface de la section droite de la particule solide normale à la direction du mouvement

ρ = masse spécifique du fluide

v = vitesse de la particule par rapport au fluide.

Quand on intègre l'équation du mouvement obtenue en tenant compte de cette expression de F, on obtient pour la vitesse limite de chute :

$$(1) \qquad v = \sqrt{2\frac{\rho_s - \rho}{\rho}\gamma\frac{V}{S}\cdot\frac{1}{f}}$$

ρ_s = masse spécifique de la particule solide

γ = accélération due au champ de forces auquel est soumis la particule

V = volume de la particule.

Les études expérimentales de RICHARDS [1] puis de WADDEL [2] sur des particules sphériques et sur

(*) Il nous a été signalé alors que cet article était sous presse que la question avait été étudiée par :, SVEDBERG, Electrocentrifuge, 1940, et par : WILLIAM et COLL. *Journ. Phys.* 1954-58, p. 774.

(**) Il faut remarquer que nous négligeons dans ce qui suit la diffusion due au mouvement brownien sensible pour les trois petites particules. Il en résulte que les formules ne sont pas rigoureusement valables quand on étend la sommation jusqu'à zéro. Ce qui n'à d'ailleurs pas de sens expérimentalement.

En fait nous pensons que ce point est de peu d'importance. Quand on étudie la sédimentation de très petits particules par centrifugation il est toujours possible d'augmenter la vitesse de rotation de façon à rendre négligeable la diffusion.

L'objection garde toutefois sa valeur quand on applique ces calculs à de fines particules en suspension dans l'atmosphère.

des particules minérales de formes quelconques, renseignent sur la variation du facteur f en fonction du nombre de Reynolds ($R = \frac{D v \rho}{\mu}$ en appelant μ le coefficient de viscosité du fluide et D le diamètre de la particule). Dans le cas des particules sphériques, la définition de D est sans ambiguïté, il n'en est pas de même pour les particules réelles. Pour ces dernières on assimilera au diamètre la dimension moyenne D_M définie comme la valeur moyenne du vide des mailles de deux tamis voisins en dimension; dont l'un laisse passer les particules considérées et l'autre les arrête. Il est clair que la relation existant entre D_M et le volume ou la surface extérieure des particules réelles dépend de la forme de celles-ci.

Les courbes de la figure 1 représentent la variation de f en fonction de R, pour des sphères (courbe 1), pour des grains de galène (courbe 2), pour des grains de silice (courbe 3). Dans le cas de grains sphériques D_M est évidemment égal à D.

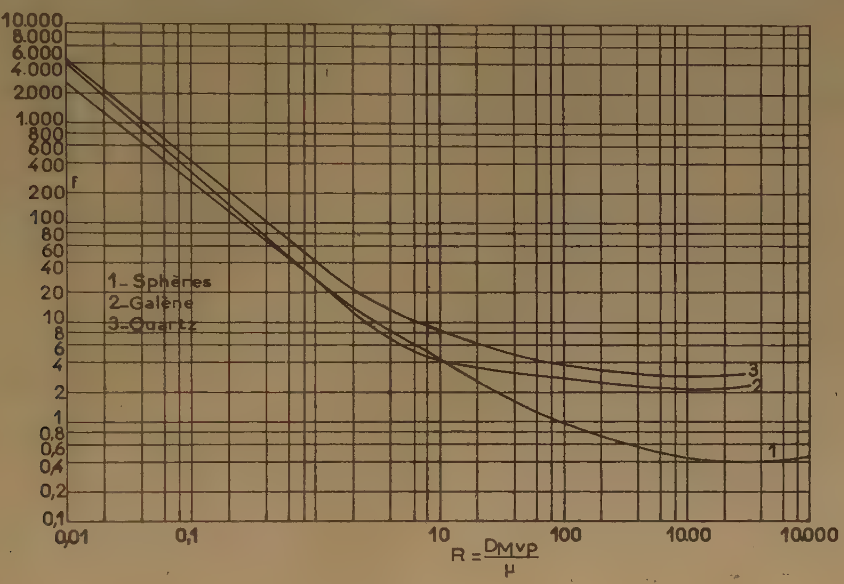


Fig. 1.

I. PARTICULES SPHÉRIQUES EN ÉCOULEMENT LAMINAIRE

Si l'écoulement du fluide contre la surface des particules est laminaire, la résistance F au mouvement est donnée par la loi de Stokes :

$$F = 3 \pi \mu D v$$

Dans ce cas l'intégration de l'équation du mouvement de la particule donne :

$$(2) \qquad f = \frac{24}{R}$$

La courbe 1 de la figure 1 établie, par Richards (loc. cit), montre que l'équation (2) est satisfaite quand on a :

$$(3) \qquad R < 4$$

Lorsque (3) est satisfait le régime est laminaire et la loi de Stokes est applicable. Dans ce cas l'intégration de l'équation du mouvement pour des particules sphériques donne pour la vitesse limite de chute des particules :

$$(4) \qquad v = \frac{\rho_s - \rho}{18 \mu} \gamma D^2$$

La condition (3) impose donc pour que l'écoulement soit laminaire :

$$(5) \qquad D \leqslant \sqrt[3]{\frac{72 \mu^2}{(\rho_s - \rho) \gamma \rho}}$$

Expressions en fonction du nombre de grains.

Dans le milieu où s'effectue la sédimentation, considérons une couche d'épaisseur dl à une distance l au-dessous du niveau supérieur de la suspension.

Dans un intervalle de temps t à un grain de diamètre D_i parcourt une distance $v_i t$. Supposons qu'à l'instant initial le nombre n_i de grains de diamètre D_i contenus dans l'unité de volume de suspension soit le même en tous les points de la suspension. Ce qui revient à dire qu'à l'instant initial nous supposons la suspension homogène.

Le nombre de grains de diamètre D_i qui pénètrent par unité de surface dans la couche dl est égal à $n_i v_i t$. En tenant compte de (4), il vient :

$$(6) \qquad n_i v_i t = n_i \frac{\rho_s - \rho}{18 \mu} \gamma D_i^2 t$$

à la condition toutefois que :

$$\frac{\rho_s - \rho}{18\,\mu}\gamma D_i^2 t \leqslant l$$

ce qui impose comme condition d'application de (6)

$$(7) \qquad D_i \leqslant \sqrt{\frac{18\,\mu\, l}{(\rho_s - \rho)\gamma t}}$$

Les calculs qui suivent, supposant le régime laminaire, la condition (3) doit être également satisfaite, c'est-à-dire que l'on a, compte tenu de (4) :

$$D_i \leqslant \sqrt{\frac{18\,\mu\, l}{(\rho_s - \rho)\gamma\, t}} \leqslant \sqrt[3]{\frac{72\,\mu^2}{(\rho_s - \rho)\gamma\rho}}$$

Nous poserons pour simplifier l'écriture :

$$A = \frac{\rho_s - \rho}{18\,\mu}\gamma$$

Considérons d'abord les grains pour lesquels on a :

$$(8) \qquad l > dl > AD_i^2 t$$

Pour ces grains $D_i < \sqrt{\frac{dl}{At}}$. L'équation (6) est donc appliquable à ceux qui se trouvent initialement dans l'épaisseur l et à ceux initialement dans dl. Le nombre des grains qui entrent dans dl par le haut et celui des grains qui sortent par le bas est donnée par :

$$n_e^I = n_s^I = At \sum_{D=0}^{D=\sqrt{\frac{d\varrho}{At}}} n_i D_i^2$$

Le nombre des grains dont les dimensions satisfont à (8) est donc constant, égal au nombre de ceux qui s'y trouvent à l'instant initial

$$(9) \qquad N^I = dl \sum_{D=0}^{D=\sqrt{\frac{d\varrho}{At}}} n_i$$

soit maintenant

$$(10) \qquad l > AD_i^2 t > dl$$

Pour ceux qui se trouvent initialement dans l'épaisseur l qui satisfont à (10) l'équation (6) s'applique, le nombre des grains qui entrent est :

$$n_e^{II} = At \sum_{D=\sqrt{\frac{dl}{At}}}^{D=\sqrt{\frac{l}{At}}} n_i D_i^2$$

Les grains qui sortent sont contenus initialement dans l'épaisseur $l + dl$, l'équation (6) s'applique encore et

$$n_e^{II} = n_s^{II}$$

Le nombre des grains satisfaisant (10) au temps t se trouvant dans dl est :

$$(11) \qquad N^{II} = dl \sum_{D=\sqrt{\frac{dl}{At}}}^{D=\sqrt{\frac{l}{At}}} n_i$$

soit :

$$(12) \qquad l + dl > AD_i^2 t > l$$

Les grains de ces dimensions qui entrent dans dl contenus initialement dans l'épaisseur l ne sont pas justiciables de (6), leur nombre est :

$$n_e^{III} = l \sum_{D=\sqrt{\frac{l}{At}}}^{D=\sqrt{\frac{l+dl}{At}}} n_i$$

Les grains qui sortent sont initialement contenus dans $l + dl$ et sont justiciables de (6). Leur nombre est :

$$n_s^{III} = At \sum_{D=\sqrt{\frac{l}{At}}}^{D=\sqrt{\frac{l+dl}{At}}} n_i D_i^2$$

Les nombres des grains satisfaisant à (12) se troucant à l'instant dans dl sera :

$$(13) \qquad N^{III} = (l + dl) \sum_{D=\sqrt{\frac{l}{At}}}^{D=\sqrt{\frac{l+dl}{At}}} n_i - At \sum_{D=\sqrt{\frac{l}{At}}}^{D=\sqrt{\frac{l+dl}{At}}} n_i D_i^2$$

Enfin:

$$(14) \qquad AD_i^2 t > l + dl$$

On trouvera en raisonnant comme précédemment :

$$n_e^{IV} = l \sum_{D=\sqrt{\frac{l+dl}{At}}}^{D=\infty} n_i$$

et

$$n_s^{IV} = (l + dl) \sum_{D=\sqrt{\frac{l+dl}{At}}}^{D=\infty} n_i$$

et

$$(15) \qquad N^{IV} = dl \sum_{D=\sqrt{\frac{l+dl}{At}}}^{D=\infty} n_i + n_e^{IV} - n_s^{IV} = 0$$

Le nombre total N de grains se trouvant à l'instant t dans dl, s'obtiendra en faisant la somme de (9), (11), (13), (15) :

$$(16)\qquad N = dl\sum_{D=0}^{D=\sqrt{\frac{l+dl}{At}}} n_i + l\sum_{D=\sqrt{\frac{l}{At}}}^{D=\sqrt{\frac{l+dl}{At}}} n_i - At\sum_{D=\sqrt{\frac{l}{At}}}^{D=\sqrt{\frac{l+dl}{At}}} n_i\, D_i^2$$

Il est clair que le nombre de frains ν_i d'un diamètre déterminé contenus dans l'unité de volume de la couche dl sera donné par l'une ou l'autre des expressions (9), (11), (13), (15) dans lesquelles on n'effectuera pas la sommation et que l'on divisera par dl.

Pour les grains satisfaisant à (8) ou à (10) on aura :

$$\nu_i = n_i$$

pour ceux satisfaisant à (12) :

$$\nu_i = n_i\left(1 + \frac{l}{dl}\right) - \frac{At}{dl} n_i\, D_i^2$$

pour ceux satisfaisant à (14) :

$$\nu_i = 0$$

L'enrichissement ou l'appauvrissement relatif de la couche dl en grains d'une dimension donnée sera exprimé par une fonction :

$$\varphi_i = \frac{\nu_i}{N/dl}$$

Expressions en fonction de la masse.

En analyse granulométrique il est rare que l'on exprime les résultats en nombre de grains mais plus généralement en pourcentages massiques.

Soit p_i la masse des grains D_i par unité de volume de suspension à l'instant initial. On aura entre p_i et n_i la relation :

$$P_i = n_i \frac{\pi\, D_i^3}{6} \rho_s$$

La masse totale P des grains contenus par unité de volume de la couche dl s'obtiendra en divisant l'expression (16) par dl et en exprimant n_i en fonction de p_i. Soit :

$$(17)\qquad P = \frac{6\,\rho_s}{\pi}\left[\sum_{D=0}^{D=\sqrt{\frac{l+dl}{At}}} \frac{P_i}{D_i^3} + \frac{l}{dl}\sum_{D=\sqrt{\frac{l}{At}}}^{D=\sqrt{\frac{l+dl}{At}}} \frac{P_i}{D_i^3} - \frac{At}{dl}\sum_{D=\sqrt{\frac{l}{At}}}^{D=\sqrt{\frac{l+dl}{At}}} \frac{P_i}{D_i}\right]$$

Les pourcentages en masse de grains de dimensions D_i seront donnés pour les grains satisfaisant à (8) ou a (10) par :

$$(18)\qquad \pi_i = \frac{\dfrac{P_i}{D_i^3}}{\displaystyle\sum_{D=0}^{D=\sqrt{\frac{l+dl}{At}}} \frac{P_i}{D_i^3} + \frac{l}{dl}\sum_{D=\sqrt{\frac{l}{At}}}^{D=\sqrt{\frac{l+dl}{At}}} \frac{P_i}{D_i} - \frac{At}{dl}\sum_{D=\sqrt{\frac{dl}{At}}}^{D=\sqrt{\frac{l+dl}{At}}} \frac{P_i}{D_i}} = \frac{\dfrac{P_i}{D_i^3}}{P}$$

pour les grains satisfaisant à (12) par :

$$(19)\qquad \pi_i = \frac{\left(1 + \dfrac{l}{dl}\right)\dfrac{P_i}{D_i^3} - \dfrac{At}{dl}\dfrac{P_i}{D_i}}{P}$$

On remarquera que π_i a bien les dimensions d'un nombre pur, en tenant compte de ce que A a pour dimension L^{-1}. T^{-1}.

Cas particulier où la couche *dl* constitue le fond du bac de sédimentation.

Ce cas est particulièrement important puisqu'il correspond à la pratique courante de la sédimentation soit par gravité soit par centrifugation.

Les équations précédentes se trouvent modifiées puisque les termes n_s correspondant aux nombres de grains qui sortent de la couche dl sont tous nuls.

Nous écrirons seulement les expressions en fonction de la masse. La masse totale du dépôt de sédimentation est donnée par :

$$(17\,a)\qquad P' = \frac{6\,\rho_s}{\pi}\left[\sum_{D=0}^{D=\infty} \frac{P_i}{D_i^3} + \frac{l}{dl}\sum_{D=\sqrt{\frac{l}{At}}}^{D=\infty} \frac{P_i}{D_i^3} + \frac{At}{dl}\sum_{D=0}^{D=\sqrt{\frac{l}{At}}} \frac{P_i}{D_i}\right]$$

les pourcentages en masse de grains de dimensions D_i contenus dans le dépôt de sédimentation sont donnés : pour les grains satisfaisant à (8) ou à (10) par :

$$(18\,a)\qquad \pi'_i = \frac{\dfrac{P_i}{D_i^3} + \dfrac{At}{dl}\dfrac{P_i}{D_i}}{P'}$$

pour les grains satisfaisant à (12) ou à (14) :

$$(19\,a)\qquad \pi'_i = \frac{\left(\dfrac{l}{dl} + 1\right)\dfrac{P_i}{D_i^3}}{P'}$$

II. PARTICULES SPHÉRIQUES EN ÉCOULEMENT NON LAMINAIRE

Lorsque les particules ne sont pas en écoulement purement laminaire, la loi de STOKES n'est pas vérifiée et la vitesse limite de chute n'est pas donnée par l'équation (4), mais par une équation analogue à (1) qui s'écrira puisque les particules sont toujours supposées sphériques :

$$(4') \qquad v = \sqrt{\frac{4}{3} \frac{\rho_s - \rho}{\rho} \gamma \cdot \frac{D}{f}}$$

Lorsque le régime est tout à fait turbulent la courbe 1 (fig. 1) montre que pour des valeurs du nombre de REYNOLDS comprises entre 1 000 et 10 000 (très grandes vitesses), f, garde une valeur pratiquement constante égale 0,4. L'équation (4') devient :

$$v = \sqrt{\frac{10}{3} \cdot \frac{\rho_s - \rho}{\rho} \gamma D}$$

On peut appliquer à ces mouvements les raisonnements simples des paragraphes précédents. Ainsi le nombre de grains traversant pendant un temps t une section droite de la suspension sera donné par :

$$(6'\,a) \qquad n_i v_i t = n_i \sqrt{\frac{10}{3} \frac{\rho_s - \rho}{\rho} \gamma D_i} \times t$$

Les limites d'application de (6') étant données par des conditions analogues à (8), (10), (12), (14). Par exemple la condition (8) deviendra :

$$(8') \qquad l > dl > \sqrt{\frac{10}{3} \cdot \frac{\rho_s - \rho}{\rho} D_i} \cdot t$$

Si le mouvement n'est pas parfaitement turbulent, la fonction donnant f en fonction de D ne peut être connue qu'empiriquement. La courbe 1 (fig. 1) permet de déterminer f pour chaque dimension de grains et chaque vitesse de chute. Il faut alors pour résoudre le problème avoir déterminé pour chaque dimension de grains la valeur réelle du nombre de Reynolds.

Le nombre de grains D_i qui traversent pendant le temps t une section droite est alors :

$$(6'\,b) \qquad n_i v_i t = n_i \sqrt{\frac{4}{3} \frac{\rho_s - \rho}{\rho} \gamma \frac{D_i}{f_i}}$$

Les conditions de validité de (6'b) sont modifiées comme on vient de le voir.

III. PARTICULES RÉELLES

Dans le cas de particules réelles de galène et de silice les courbes de RICHARDS (courbes 2 et 3 fig. 1) donnent la valeur de f en fonction du nombre de REYNOLDS défini en assimilant les particules à des sphères de diamètre D_M comme il a été dit plus haut.

1. Écoulement laminaire.

Pour les petites valeurs de R, les courbes 2 et 3 présentent une partie rectiligne correspondant à une régime laminaire; toutefois ces courbes n'étant pas confondues avec la courbe 1 (particules sphériques) il en résulte que la loi de STOKES n'exprime pas la résistance à l'avancement. Pour la partie rectiligne des courbes 2 et 3, on peut remplacer l'expression (2) par l'expression :

$$(2') \qquad f = \frac{24\,\beta}{R^{\alpha}}$$

la résistance au mouvement s'écrit :

$$F = \frac{3\,\beta\,\pi\,\mu\,D_M v}{R^{(\alpha-1)}}$$

la vitesse limite de chute a alors pour expression :

$$(4'') \qquad v = \left[\beta\gamma \frac{\rho_s - \rho}{18\,\mu^{(2\alpha-1)}} \cdot \rho^{(\alpha-1)} \cdot D_M{}^{(\alpha+1)}\right]^{\frac{1}{2-\alpha}}$$

Le calcul du nombre des grains se fera comme précédemment en utilisant au lieu de (6), l'équation :

$$(6'') \qquad n_i v_i t = n_i \left[\beta\gamma \frac{\rho_s - \rho}{18\,\mu^{(2\alpha-1)}} \cdot \rho^{(\alpha-1)} \cdot D_M{}^{(\alpha+1)}\right]^{\frac{1}{2-\alpha}} \cdot t$$

Les limites d'application de l'équation (6") seront déterminées de la même façon que dans les cas précédents.

2. Écoulement turbulent.

Les courbes 2 et 3 montrent que pour la particule de galène et de quartz, f prend une valeur sensiblement constante pour $R > 400$. Les particules dans ces conditions se comportent exactement comme les sphères et l'on peut utiliser des équations du type (6'a) ou le coefficient numérique est modifié puisque la valeur de stabilisation de f est de 2 pour la galène et de 2,3 pour la silice.

Si le mouvement n'est pas parfaitement turbulent il faut alors comme pour les sphères déterminer expérimentalement pour chaque valeur de D_M la

vitesse, c'est-à-dire le nombre de RAYNOLDS et tirer f des courbes de RICHARDS.

IV. COEFFICIENT DE SPHÉRICITÉ

Ce qui vient d'être dit sur les particules réelles n'est applicable que si on a préalablement établi pour les particules considérées des courbes de RICHARDS. Ces courbes ne sont pas facilement ni rapidement tracées et il peut être préférable d'utiliser une quantité introduite par WADDEL (2) sous le nom de « coefficient de sphéricité ». Ce coefficient ψ est défini par :

$$\psi = \frac{\text{surface de la sphère ayant même volume que la particule}}{\text{surface de la particule}}$$

ce qui revient à définir un diamètre fictif D_s donné par :

$$V = \frac{\pi D_s^3}{6}$$

de f ainsi trouvée que l'on portera dans l'équation (4').

Formes	Ψ	D_S/D_M
Sphère	1	1
Octaèdre	0,847	0,965
Cube	0,806	1,24
Prismes		
a × a × 2a	0,767	1,564
a × 2a × 2a	0,761	0,985
a × 2a × 3a	0,725	1,127
Cylindres		
h = 3r	0,860	1,310
h = 10r	0,691	1,96
h = 20r	0,580	2,592
Disques		
h = r	0,827	0,909
h = r/3	0,594	0,630
h = r/10	0,323	0,422
h = r/15	0,254	0,368

L'évolution de la répartition des dimensions dans une couche de système en sedimentation se fera par la méthode appliquée précédemment.

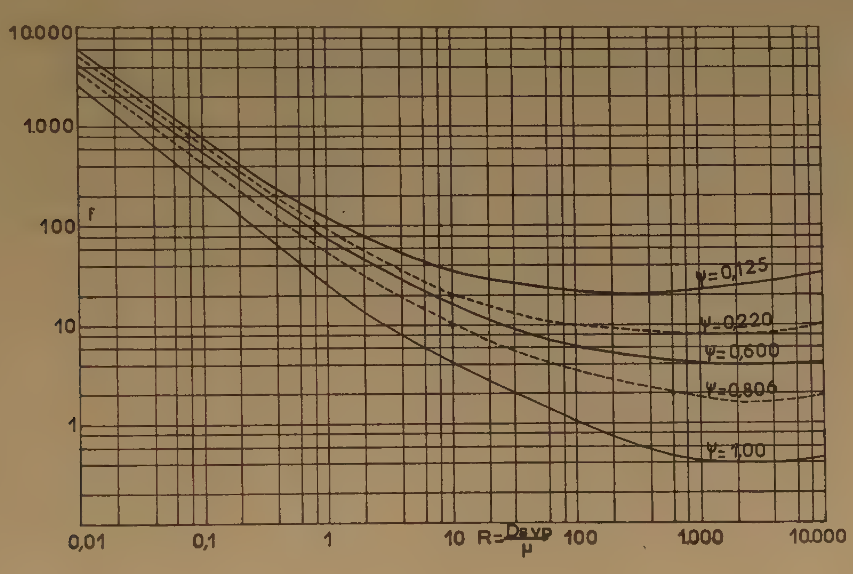


Fig. 2.

Si les particules ont des formes géométriques régulières leur examen permettra de définir ψ et le rapport $\frac{D_s}{D_M}$. Le tableau suivant donne, à titre d'exemple, quelques valeurs de ψ et de $\frac{D_s}{D_M}$.

Connaissant de cette façon ψ et $\frac{D_s}{D_M}$ on détermine la valeur de f en utilisant le réseau de courbes de la figure 2. La valeur de f sera l'ordonnée du point de courbe, correspondant au coefficient ψ de la particule considérée, ayant pour abscisse D_s. On calculera la vitesse limite de chute avec la valeur

VI. VÉRIFICATION EXPÉRIMENTALE

Les vérifications expérimentales des formules précédentes n'ont pu encore faute de temps être essayées? Elles feront l'objet d'un travail ultérieur. Il semble qu'il ne soit pas très difficile de vérifier des formules telles que (17 *a*), (18 *a*), (19 *a*) en mesurant les masses de grains disposées dont les dimensions seront convenablement choisies. Si nous considérons, par exemple des grains de dimensions $D_i = \frac{dl}{At}$, l'équation (18 *a*)

devient :

$$\pi'_i = \frac{\frac{P_i}{D_i^3} + P_i}{P'}$$

il suffit de connaître la masse initiale p_i de grains de cette dimension par unité de volume de la suspension et de mesurer la masse déposée P′ pour voir si cette expression est satisfaisante. Le choix de D_i est facilité par le fait que l'on peut choisir arbitrairement t et que A est également susceptible d'une grande latitude de choix puisqu'il dépend de la différence de densité entre les particules et le fluide dans lequel se fait la sédimentation.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Richards. — *Trans. Am. Inst. Mining Met. Engrs*, 1907, 38, 210-235.
(2) Wadeld. — *Physics*, 1936, 5, 281-291.
(3) Waddel. — *I. Franklin Inst.*, 1934, 217, 459-490.

N° 43. — ANALYSE STATISTIQUE DU FONCTIONNEMENT D'UN RÉACTEUR HÉTÉROGÈNE EN RÉGIME DYNAMIQUE DE KNUDSEN,

par Pierre LE GOFF

[*Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques, Faculté des Sciences, Nancy*]

(*Manuscrit reçu le* 16.12.55)

SOMMAIRE

Chaque molécule qui traverse un réacteur à très basse pression, y décrit une trajectoire composée de segments rectilignes désordonnés et séparés par des chocs sur la paroi inerte ou sur la surface réactive. On développe l'analyse mathématique de ce phénomène et on l'applique à diverses formes géométriques de réacteurs définies précédemment (1).

On calcule une expression du rendement global du réacteur en fonction du rendement de choc élémentaire; on calcule le nombre de chocs subis, en moyenne, par chaque molécule sur la surface réactive et on le compare au nombre de chocs qu'elle subit avec d'autres molécules en phase gazeuse, quand la pression n'est pas infiniment basse. On examine comment il convient d'exploiter les résultats expérimentaux bruts pour élucider le détail du mécanisme réactionnel et déterminer notamment les énergies d'activation des processus d'adsorption et de désorption des molécules sur la surface réactive.

On donne un exemple d'application de cette théorie en discutant les résultats obtenus par Belchetz et Rideal (8); d'autres applications seront données dans les mémoires ultérieurs (12, 13, 14).

***

Dans un travail précédent (1) on a défini un « réacteur hétérogène en régime dynamique de Knudsen » comme une enceinte dans laquelle circule un gaz à une pression suffisamment basse pour que le nombre de chocs en phase gazeuse soit négligeable en comparaison du nombre de chocs sur les parois, et dans laquelle se produit une réaction hétérogène. Cette enceinte (fig. 1) est limitée par les surfaces S (réactive), W (inerte), Q_1 et Q_2 (orifices d'introduction et de pompage du gaz).

Le rendement B du réacteur est défini par la relation : $B = \dot{N}_R/\dot{N}$ où $\dot{N}$ est le nombre de molécules qui entrent dans le réacteur par unité de temps, et $\dot{N}_R$ est le nombre de molécules qui réagissent pendant ce même temps. D'autre part la vitesse propre de la réaction chimique hétérogène est définie par le rendement de choc *b* : *b* est encore la probabilité qu'a *chaque* molécule de réagir au cours de *chaque* choc sur la surface réactive S. Le rendement B du réacteur est une grandeur directement accessible à l'expérience tandis que le rendement de choc *b*

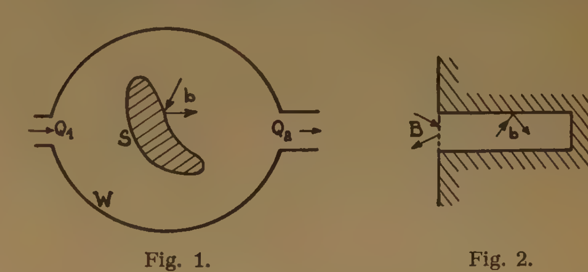


Fig. 1. Fig. 2.

est l'une des grandeurs qu'il est important de connaître pour élucider le mécanisme d'une réaction hétérogène; on conçoit donc l'intérêt qu'il y a à rechercher une relation mathématique entre les rendements B et *b*.

D'autre part notre définition d'un réacteur hétérogène s'applique encore à l'échelle de la porosité des grains d'un catalyseur : chaque pore isolé est un micro-réacteur hétérogène (fig. 2) dont les orifices d'entrée et de pompage des gaz sont confondus. Le rendement d'un tel microréacteur se confond alors avec le rendement de « choc » *apparent* sur l'aire géométrique de son embouchure. La véritable vitesse de l'acte chimique élémentaire est maintenant caractérisée par le rendement de choc *vrai* sur les plages actives de la paroi interne des pores. Pour étudier l'influence de la porosité du catalyseur sur la vitesse apparente de réaction, il faut établir une relation entre les rendements de choc vrai et apparent : on est donc ramené à un problème mathématique identique à celui relatif aux macro-réacteurs.

Le calcul ne pouvant être mené à son terme dans le cas général d'un réacteur de forme quelconque, nous avons été conduits à classer les réacteurs en 4 types fondamentaux, suivant les valeurs relatives des 4 grandeurs suivantes :

— l'aire géométrique S de la surface réactive,

— l'aire géométrique W de la paroi inerte,

— la section efficace de pompage q, qui est définie par le fait que toute molécule heurtant cette surface est définitivement évacuée du réacteur; la valeur de q se déduit de la mesure du débit gazeux à l'embouchure du réacteur.

— la conductance propre Γ de l'enceinte; Γ est, à peu de chose près, l'inverse de la résistance d'écoulement de la canalisation constituant le réacteur; cette résistance se calcule par les formules couramment utilisées en technique du vide [2].

La classification proposée [1] distingue essentiellement *les réacteurs longs* (exemple : tube cylindrique chauffé sur une longueur notable) et les *réacteurs courts* (exemple : ampoule sphérique contenant un filament incandescent). A l'échelle microscopique, les pores profonds d'une substance fortement poreuse sont des réacteurs longs, tandis que les anfractuosités d'un solide simplement rugueux constituent des réacteurs courts. Dans les réacteurs courts, la conductance propre Γ est au moins égale à la section efficace de pompage q; il en résulte que, en régime dynamique, la pression gazeuse y est à peu près uniforme. Dans les réacteurs longs, au contraire, Γ est très inférieur à q et il règne un fort gradient de pression tout le long du réacteur.

Les traitements mathématiques étant assez différents pour ces deux types de réacteurs, il est nécessaire d'y consacrer des études indépendantes. Certains cas de réacteurs longs ont déjà été examinés antérieurement [3]; le présent travail traite au contraire de la théorie du fonctionnement des réacteurs courts.

1° LES SIX PROBABILITÉS MOYENNES FONDAMENTALES

Toute molécule entrant dans le réacteur (par l'orifice Q_1) y décrit une trajectoire composée de segments rectilignes désordonnés et séparés par des chocs sur les parois; elle disparaît finalement du réacteur, soit au cours d'un « choc » sur la surface efficace de pompage (rendement égal à un), soit au cours d'un choc sur la surface réactive S (rendement $b \leqslant 1$). La figure 3 représente symboliquement la chaîne des événements successifs subis par une molécule quelconque avant d'être pompée : chaque lettre désigne un choc sur la surface correspondante.

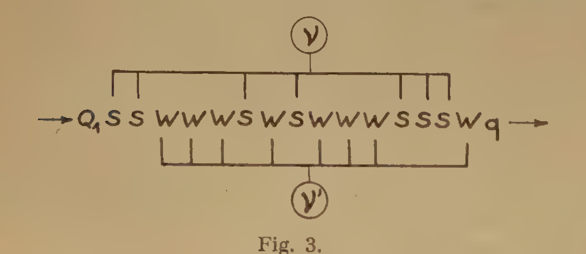


Fig. 3.

Considérons l'instant où la molécule vient de subir un choc en un point w de la surface W; le choc suivant peut avoir lieu sur q, sur S ou sur W et les probabilités respectives P_{wq}, P_{wS}, P_{wW} de ces trois événements sont proportionnelles aux trois angles solides sous lesquels on voit les surfaces q, S et W, du point w, soit :

$$\frac{P_{wq}}{\Omega_{wq}} = \frac{P_{wS}}{\Omega_{wS}} = \frac{P_{wW}}{\Omega_{wW}} = \frac{1}{2\pi} \quad (*)$$

Soit $g'(w)$ la densité de départs au point w, c'est-à-dire le nombre de molécules qui quittent par seconde un élément unitaire de surface entourant le point w; il s'ensuit que l'expression : $g'(w).P_{wS}.dW$ représente le nombre de molécules qui, chaque seconde, quittent l'élément dW pour aller heurter la surface S.

En considérant tous les points w de la surface W, on peut alors définir la probabilité moyenne P_{WS} qu'a une molécule de frapper la surface S en provenant d'un point quelconque de la surface W, soit :

$$P_{WS} = \frac{\iint_w g'(w).\Omega_{wS}.dW}{2\pi \iint_w g'(w).dW} \quad (1)$$

En considérant de même les trois surfaces-cibles q, W, et S ainsi que la densité de départs $g'(s)$ en chaque point de S, on peut définir les *six probabilités moyennes fondamentales :*

$$P_{Wq},\ P_{WW},\ P_{WS},\ P_{Sq},\ P_{SW},\ P_{SS},$$

qui sont *les six probabilités moyennes qu'a une molécule de frapper les surfaces* q, W, S *en provenant d'un point quelconque d'une surface* W *ou* S. Les expressions des 5 autres probabilités moyennes se déduisent par substitutions, de celle de P_{WS} donnée par la relation (1).

Il est normal de qualifier ces probabilités de « fondamentales » car elles traduisent algébriquement la forme géométrique du réacteur. Comme on le montrera plus loin, toutes les propriétés cinétiques du réacteur peuvent être exprimées uniquement en fonction de ces probabilités; le premier problème consiste donc à calculer leurs valeurs.

Connaissant la conductance propre d'une canalisation, on en déduit la répartition stationnaire des concentrations gazeuses et, de là, par la relation classique : $g = C.\bar{v}/4$, la répartition des densités de chocs g en chaque point de la paroi. On remarque

(*) Cette relation nécessite toutefois une répartition isotrope des vecteurs-vitesse des molécules; elle implique en particulier, la « loi du cosinus » [4] pour les réflexions sur les diverses surfaces.

enfin qu'en absence de réaction chimique, les densités de départs g' sont égales aux densités de chocs g.

D'ailleurs, dans les réacteurs du type court, seuls considérés ici, la concentration gazeuse stationnaire est à peu près uniforme dans tout le volume du réacteur et la densité de chocs est donc à peu près la même en tous les points des diverses surfaces de la paroi. La relation (1) se simplifie donc comme suit :

$$P_{WS} = \frac{1}{2\pi W} \iint_w \Omega_{wS} \cdot dW \qquad (2)$$

Les probabilités moyennes sont, dans ce cas, proportionnelles aux angles solides moyens.

Le calcul des angles solides est immédiat dans le cas d'un réacteur sphérique où les surfaces q et S sont deux calottes de la paroi, la surface inerte W constituant la partie restante (fig. 4).

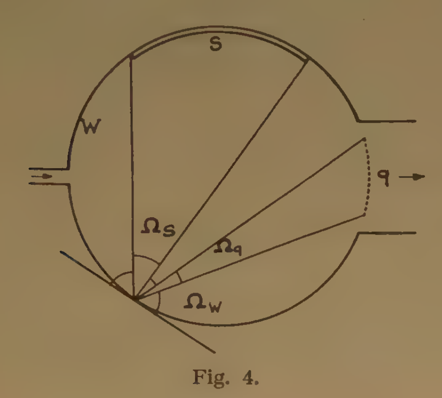


Fig. 4.

Les trois angles solides Ω_q, Ω_w, Ω_S sont alors indépendants de la position du point d'observation sur la sphère; ils sont d'autre part proportionnels aux trois surfaces correspondantes :

$$\frac{\Omega_q}{q} = \frac{\Omega_W}{W} = \frac{\Omega_S}{S} = \frac{2\pi}{q + W + S} \qquad (3)$$

Dans le cas général où les trois surfaces q, W, S seraient de grandeur comparable et comporteraient des concavités et convexités, le calcul exact des angles solides serait impossible, mais il se trouve que les réacteurs expérimentaux ont souvent des formes géométriques simples permettant un calcul suffisamment précis. De toute manière, la relation (3) constitue déjà une première et très grossière approximation pour tout calcul de réacteur expérimental.

Dans les calculs ultérieurs on utilisera, sauf indication spéciale, l'approximation qui consiste à ne pas distinguer les points d'origine des molécules, ramenant ainsi à 3 les 6 probabilités moyennes fondamentales, soit :

$$\begin{aligned} P_{WS} &\neq P_{SS} = P_S \\ P_{WW} &\neq P_{SW} = P_W \\ P_{Wq} &\neq P_{Sq} = P_q \end{aligned} \qquad (4)$$

Cette condition est rigoureusement satisfaite dans le cas du réacteur sphérique; elle reste valable dans la majorité des cas.

2° EXPRESSIONS DU RENDEMENT DE RÉACTEUR

A. Réacteurs des types I_a et II_a.

(Réacteurs courts à orifices d'entrée et de sortie de gaz distincts.)

Considérons à nouveau le sort d'une molécule qui entre dans le réacteur en traversant l'orifice Q_1. La probabilité pour que le premier choc ait lieu sur S et que ce choc soit réactif, est : $P_S \cdot b$.

La probabilité pour que la molécule subisse un premier choc non réactif (soit sur S, soit sur W), suivi d'un deuxième choc réactif, est :

$$[(1-b) \cdot P_S + P_W] \cdot P_S \cdot b$$

Plus généralement, la probabilité pour que la molécule subisse j chocs non réactifs suivis d'un $(j+1)^{\text{ème}}$ choc réactif, est :

$$[(1-b) \cdot P_S + P_W]^j \cdot P_S \cdot b$$

Le nombre total de molécules qui réagissent s'écrit donc :

$$N_R = B \cdot N = N \sum_{j=0}^{\infty} [(1-b) \cdot P_S + P_W]^j \cdot P_S \cdot b \qquad (5)$$

D'où, après calcul, l'expression du rendement B du réacteur :

$$\boxed{B = \frac{P_S \cdot b}{P_q + P_S \cdot b}} \qquad (6)$$

Appelons ν le nombre total de chocs que subit, sur la surface S, une molécule quelconque qui traverse le réacteur, en absence de réaction chimique; ν' est, de même, le nombre total de chocs sur la paroi W (voir fig. 3). Quand on considère un grand nombre de molécules introduites dans le réacteur, les nombres ν et ν' prennent les valeurs plus diverses, dont on peut définir des valeurs moyennes ν_m et ν'_m.

Pour calculer ν_m, on fera abstraction des ν' chocs sur W en ne dénombrant que les ν chocs sur S ainsi que le dernier choc sur q. Dans ce dénombrement « restreint », chaque molécule n'a plus que deux possibilités (au lieu de trois) à savoir heurter S ou q.

La probabilité pour que le premier choc « restreint » ait lieu sur S, est :

$$\frac{P_S}{P_q + P_S}$$

La probabilité pour que la molécule subisse un choc *seulement* sur S avant d'être pompée, est :

$$\frac{P_S}{P_q + P_S} \cdot \frac{P_q}{P_q + P_S}$$

Plus généralement, la probabilité pour que la molécule subisse ν chocs sur S, du fait que le $(\nu + 1)^{ème}$ choc « restreint » a lieu sur q est :

$$P_\nu = \left(\frac{P_S}{P_q + P_S}\right)^\nu \cdot \frac{P_q}{P_q + P_S} \qquad (7)$$

Le *nombre total moyen* de chocs subis par *chaque* molécule sur la surface S est donc :

$$\nu_m = \sum_{\nu=0}^{\infty} P_\nu \cdot \nu$$

et, après calcul :

$$\boxed{\nu_m = \frac{P_S}{P_q}} \qquad (8)$$

Le nombre total moyen de chocs sur la paroi inerte W s'écrit de même :

$$\nu'_m = P_W / P_q.$$

L'expression (6) du rendement de réacteur peut donc encore s'écrire :

$$B = \frac{\nu_m\, b}{1 + \nu_m\, b} \qquad (10)\,(*)$$

B. Réacteurs des types I_b et II_b.

(Réacteurs courts à orifices d'entrée et de sortie de gaz confondus.)

Une molécule qui entre dans un tel réacteur subit certainement au moins un choc (soit sur S, soit sur W); mais après ce premier choc, les trois éventualités de chocs sur q, S ou W se présentent à nouveau. On calcule, pour le nombre total de molécules qui réagissent, une expression analogue à (5), soit :

$$N_R = \frac{N \cdot P_S \cdot b}{P_S + P_W}\left[1 + \sum_{j=0}^{\infty} (P_W + (1-b) \cdot P_S)^{j+1}\right] \qquad (11)$$

et le rendement de réacteur devient :

$$B = \frac{P_S \cdot b}{(1-P_q) \cdot (P_q + P_S\, b)} \qquad (12)$$

(*) Cette démonstration rapide peut sembler manquer de généralité, mais un traitement mathématique complet, conduisant aux mêmes résultats, sera publié ultérieurement.

On calcule encore que le nombre total moyen de chocs sur S, en absence de réaction chimique, est :

$$\nu_m = \frac{P_S}{(1 - P_q) \cdot P_q} \qquad (13)$$

C. Régime rapide et régime lent.

Quand le nombre de molécules qui sont consommées par la réaction chimique, est négligeable en comparaison du nombre de celles qui disparaissent par pompage, le rendement B est très faible et l'on dira que le réacteur fonctionne *en régime lent*. Dans ce cas, les expressions (6) et (12) se simplifient et se réduisent à une forme unique :

$$B = \nu_m \cdot b \qquad (14)$$

On peut même vérifier que cette relation est applicable à *tous* les types de réacteurs [1], sous réserve qu'ils fonctionnent en régime lent.

Quand la réaction chimique devient de plus en plus rapide et que la condition précédente n'est plus respectée, le réacteur est dit fonctionner en *régime rapide*; il est intéressant de noter que les expressions (6) et (12) du rendement B, restent valables jusqu'à la valeur maxima ($b = 1$) de la vitesse de réaction. On vérifie aisément que, dans ce cas limite, la grandeur $(1 - B)$ représente la fraction du nombre de molécules qui traverse le réacteur, ***sans heurter la surface réactive.***

D. Mesures du rendement de réacteur.

Supposons que la réaction hétérogène sur la surface S soit représentée par le schéma stoechiométrique :

$$X \rightarrow y\, Y$$

On peut déterminer le rendement du réacteur en mesurant la diminution de concentration stationnaire de la substance X, dans un « analyseur » placé en un point quelconque en aval du réacteur; mais on peut aussi le déterminer en mesurant la concentration en ce même point, de la substance formée Y.

Soient q_x et q_y les sections efficaces de pompage dans l'analyseur, pour les molécules X et Y. En absence de réaction chimique, le nombre de molécules X évacuées de l'analyseur par seconde est :

$$\dot{N}_X = \frac{\bar{v}}{4} \cdot {}^0[X] \cdot q_x$$

En présence d'une réaction chimique, le régime stationnaire s'écrit :

$$\begin{cases} (1 - B)\, \dot{N}_X = \dfrac{\bar{v}}{4} \cdot [X] \cdot q_x \\ B y\, \dot{N}_X = \dfrac{\bar{v}}{4} \cdot [Y] \cdot q_y \end{cases}$$

d'où :

$$1 - B = \frac{[X]}{{}^0[X]} = u \qquad (15)$$

$$B = \frac{q_y \cdot [Y]}{q_x \cdot y \cdot {}^0[X]} \qquad (16)$$

u est la « concentration stationnaire relative » ou encore la « fraction stationnaire non-décomposée ». Le rendement B du réacteur se déduit donc *directement* de la grandeur u mesurée.

Il faut par contre bien prendre garde que le rendement B n'est égal au rapport :

$$\frac{[Y]}{y \cdot {}^0[X]}$$

qu'autant que *les sections efficaces de pompage sont les mêmes pour les deux gaz.*

Cette condition est automatiquement réalisée si l'écoulement des gaz dans la canalisation obéit aux lois du régime de KNUDSEN : la conductance propre d'une canalisation ne dépend en effet que de ses paramètres géométriques. Mais la présence d'une pompe dite « à diffusion » dans la canalisation, introduit des perturbations à ces lois simples, car ces pompes ne fonctionnent justement pas en régime de parfaite diffusion moléculaire. La section efficace de pompage q à l'embouchure d'une telle pompe dépend fortement de la nature du gaz (2); dans deux modèles de pompes étudiés par BLEARS et HILL (5), la section q est 20 fois plus petite pour l'hydrogène que pour l'azote. BARNARD (6) a d'ailleurs déjà insisté sur le fait que cette source d'erreur est à la fois importante et difficilement prévisible.

3° EXPRESSIONS DU RENDEMENT DE CHOC

Jusqu'à ce point des raisonnements, le rendement de choc b n'a été qu'une expression commode de la vitesse intrinsèque de la réaction chimique et il n'a été fait aucune hypothèse sur le mécanisme de cette réaction; il convient maintenant d'expliciter b, du point de vue de la cinétique chimique.

Dans le cas général, chaque acte réactionnel qui a lieu sur la surface S fait participer non seulement la molécule incidente considérée, mais aussi une ou plusieurs autres particules adsorbées à la surface. La probabilité b qu'a la molécule de réagir, lors d'un impact en un point s de S, dépend donc du nombre de particules adsorbées sur un élément dS de surface entourant le point s. Or la densité de ce film adsorbé dépend elle-même de nombreux facteurs et entre autres, de la densité de chocs g en ce point qui, on le sait, est proportionnelle à la concentration gazeuse. Il en résulte que pour obtenir une relation entre le rendement B du réacteur et la concentration gazeuse, deux possibilités s'offrent à nous :

— ou bien émettre une hypothèse sur le mécanisme d'adsorption et désorption : c'est ce qui sera fait au paragraphe suivant, sur l'exemple du mécanisme de LANGMUIR.

— ou bien poser à priori une relation empirique dont on déterminera les paramètres par une identification avec les résultats expérimentaux : c'est ce que l'on fera plus loin, en écrivant que la réaction obéit à un ordre n, inconnu, par rapport à la concentration gazeuse.

Hypothèse d'un mécanisme de Langmuir.

L'hypothèse la plus simple, que l'on désigne habituellement par « mécanisme de LANGMUIR », consiste en une adsorption des molécules X sur le métal nu, suivie de la réaction $X \rightarrow Y$ dans la phase adsorbée, puis de la désorption des molécules Y.

Soient θ la fraction de surface qui reste nue, g la densité de chocs des molécules X, γ la probabilité d'adsorption au cours de ces chocs, et g' la densité de départs des molécules Y. Le nombre de molécules X qui s'adsorbent, par cm² et par seconde, est :

$$\dot{N}_X = g \cdot \theta \cdot \gamma$$

et le nombre de molécules Y qui se désorbent est de même :

$$\dot{N}_Y = g' \cdot (1 - \theta)$$

En régime stationnaire, et en négligeant les facteurs stoechiométriques, il vient :

$$\theta = \frac{g'}{g' + g\gamma} \quad (17) \quad \text{et} \quad b = \frac{g'\gamma}{g' + g\gamma} \quad (18)$$

Telle est la relation entre le rendement b (qui est une grandeur apparente moyenne) et les deux vitesses des processus élémentaires que sont γ et g'. Mais la densité de chocs *g n'est pas une constante :* elle est proportionnelle à la concentration [X] dans le réacteur, qui diminue à mesure que la réaction devient de plus en plus rapide. [X] dépend du rendement de choc b par les relations (15) et (10), du moins dans le cas d'un réacteur de type I_a ou II_a. Il vient donc :

$$g = {}^0g \cdot (1 - B) = \frac{{}^0g}{1 + \nu_m b} \quad (19)$$

(${}^0g$ est la densité de chocs en absence de réaction chimique). En éliminant g entre les relations (10), (18) et (19), on obtiendrait des expressions du rendement de choc b ou du rendement de réacteur B en fonction des vitesses γ et g' des deux processus élémentaires. Mais ces expressions, obtenues par résolution d'équations du second degré, ne sont pas simples : il s'ensuit que les coefficients de température que l'on mesurerait en portant log b ou log B

en fonction de $1/T$, seraient des fonctions compliquées des énergies d'activation des deux processus d'adsorption et de désorption.

Or il est bien rare que, dans les réactions pratiquement étudiées, les deux paramètres g' et γ interviennent simultanément; on est, la plupart du temps, conduit à admettre qu'une variation de la vitesse apparente de réaction, observée dans un certain domaine de température, est *uniquement due à la variation de l'un de ces processus,* la vitesse de l'autre restant à peu près indépendante de la température.

Supposons par exemple que l'énergie d'activation de désorption l'emporte de beaucoup sur celle d'adsorption : γ a une valeur à peu près constante quelconque, pendant que g' varie rapidement dans l'intervalle étudié; en résolvant le système d'équations (10), (18), (19), par rapport à g', il vient :

$$\frac{g'}{{}^0g} = \frac{\gamma B(1-B)}{\nu_m \gamma (1-B) - B} = \frac{\gamma b}{(1+\nu_m b).(1-b)} = \Phi \quad (20)$$

On voit ainsi que pour déterminer l'énergie d'activation du processus de désorption, il convient de calculer, pour chaque valeur expérimentale de B, la valeur de la fonction Φ définie par la précédente relation, puis de porter log Φ en fonction de $1/T$ (*).

C'est précisément cette fonction qui sera utilisée pour étudier le mécanisme de la contamination par le carbone d'une surface catalytique de tungstène ([11] et [12]).

Absence d'hypothèse sur le mécanisme.

Dans le cas général où il est impossible de faire la moindre hypothèse sur le mécanisme de la réaction superficielle, on se contente d'écrire que la réaction obéit à un ordre n inconnu. Par analogie avec les relations utilisées en cinétique homogène, on écrit par exemple, dans le cas de la réaction d'un gaz pur X :

$$\dot{N}_R = S.[X]^n.k(T) \quad (22)$$

$\dot{N}_R$ est le nombre de molécules X qui réagissent par seconde et $k(T)$ est la fonction de température. Mais cette relation est difficilement utilisable dans la théorie du fonctionnement des réacteurs et il est préférable d'introduire, encore ici, la notion de rendement de choc; la vitesse de réaction s'écrit encore : $\dot{N}_R = S.g.b$ et, puisque g est proportionnel à [X], il vient :

$$b = g^{n-1}.h(T) \quad (23)$$

La notion de rendement de choc n'a guère jusqu'ici été utilisée que pour les réactions du premier ordre : dans ce cas simple, b ne dépend que de la température et c'est une grandeur directement accessible à nos sens. On se représente plus difficilement le cas d'une réaction d'ordre n : la probabilité qu' a une molécule de réagir, lors d'un impact sur S, dépend, à la puissance $(n-1)$, du nombre d'impacts sur cette surface. Il n'en reste pas moins que les relations (22) et (23) sont équivalentes et que (23) peut servir, aussi bien que (22), à *définir* l'ordre d'une réaction hétérogène.

Dans un réacteur de type I_a, ou II_a, la densité de chocs g est donnée par la relation (19) et en la rapprochant de la relation (23), on est conduit à définir une nouvelle fonction Ψ, soit :

$$\Psi = \frac{B}{(1-B)^n} = \nu_m b(1+\nu_m b)^{n-1} = \nu_m {}^0g^{n-1}.h(T) \quad (24)$$

et à énoncer les conclusions suivantes :

Quand le réacteur fonctionne en régime lent ($\nu_m b \ll 1$), la grandeur Ψ est peu différente du rendement B du réacteur; B est alors proportionnel au rendement de choc b, à la surface S, à la fonction $h(T)$ ainsi qu'à ${}^0[X]^{n-1}$. On déterminera l'énergie d'activation en mesurant log B en fonction de $1/T$, avec ${}^0[X]$ constant; on déterminera de même l'ordre en mesurant B en fonction de ${}^0[X]$, à température constante, etc...

En régime rapide par contre, c'est la fonction Ψ qui jouit de ces propriétés et qui doit être utilisée en lieu et place de B.

En conclusion, que l'on fasse ou non l'hypothèse d'un mécanisme réactionnel, le rendement de choc b et le rendement de réacteur B sont toujours des fonctions compliquées de la température et de la concentration gazeuse stationnaire. Dans les expressions de b et de B, les variables T et [X] ne sont généralement pas séparées; mais la théorie montre qu'on peut trouver dans chaque cas une fonction (Φ, Ψ, etc...) qui sépare ces variables. C'est cette fonction qu'il convient d'utiliser pour exprimer commodément les résultats expérimentaux.

4° PROBLÈME DES RÉACTIONS SECONDAIRES EN PHASE GAZEUSE

Le régime de KNUDSEN est défini par le fait que : *les nombres de chocs intermoléculaires en phase gazeuse*

(*) Dans l'hypothèse inverse où c'est la variation du processus d'adsorption qui l'emporte, on montre de même qu'il convient d'utiliser la fonction Φ' définie par la relation :

$$\Phi' = \frac{B g'}{(1-B)(g' \nu_m - {}^0g B)} \quad (21)$$

sont négligeables en comparaison des nombres de chocs sur les parois. Mais il convient de préciser les limites du domaine de KNUDSEN car la présence, ne serait-ce que de quelques chocs en phase gazeuse, peut avoir une grande importance dans certains cas, par exemple :

— s'il se forme des radicaux libres particulièrement instables, qui réagissent très rapidement par chocs sur les molécules du gaz en excès;

— quand on désire mesurer l'accommodation d'énergie des molécules sur les surfaces; il faut alors s'assurer qu'aucun échange d'énergie ne se fait par chocs entre molécules incidentes et molécules réémises de la surface.

Notion de « dimension moyenne » d'un réacteur.

On sait que, dans un gaz pur, les libres parcours vrais λ des molécules se répartissent autour de la valeur moyenne λ_m, suivant la loi exponentielle : $N_\lambda/N = \exp(-\lambda/\lambda_m)$, représentée par la courbe I de la figure 5.

Mais supposons d'abord que la pression soit suffisamment basse pour qu'il n'y ait *absolument aucun choc* en phase gazeuse. La trajectoire d'une molécule quelconque dans le réacteur, de longueur totale L, se compose de $(\nu + \nu' + 1)$ éléments rectilignes distincts de longueurs : l_1, l_2, l_3 ... et l'on peut définir les deux grandeurs moyennes L_m et l_m; l_m peut être qualifié de « libre parcours moyen hétérogène » ou mieux de « dimension moyenne du réacteur ». En écrivant $L_m = (\nu_m + \nu'_m + 1)$. l_m et en remplaçant ν'_m et ν_m par leurs valeurs, il vient :

$$L_m = l_m/P_q.$$

Si d'autre part, N est le nombre de molécules contenues, à l'état stationnaire dans le réacteur, tandis que $\dot{N}$ est le nombre de molécules qui y pénètrent (et qui en sortent) par seconde, on calcule aisément que le temps de séjour moyen de chaque molécule dans le réacteur est : $\tau_m = N/\dot{N}$. En écrivant alors : $L_m = \bar{v}\tau_m$. et en explicitant les valeurs de N et de $\dot{N}$, on obtient finalement :

$$\tau_m = 4\,V/q\bar{v}; \quad L_m = 4V/q \quad \text{et} \quad \boxed{l_m = 4\,VP_q/q} \qquad (25)$$

où V est le volume du réacteur.

La répartition des dimensions l du réacteur autour de la dimension moyenne l_m, dépend de la forme géométrique de l'enceinte dans chaque cas particulier; mais elle doit généralement avoir l'allure de la courbe II (fig. 5).

Remarque : On a vu plus haut qu'une première et grossière approximation consiste à supposer que le réacteur a les mêmes propriétés qu'un réacteur sphérique; il vient alors : $l_m = 4V/\mathcal{S}$, où $\mathcal{S}$ est la surface totale des parois : $\mathcal{S} = S + W + q$. On retrouve ici une relation démontrée par CLAUSIUS et reprise par LOEB ([4], page 340).

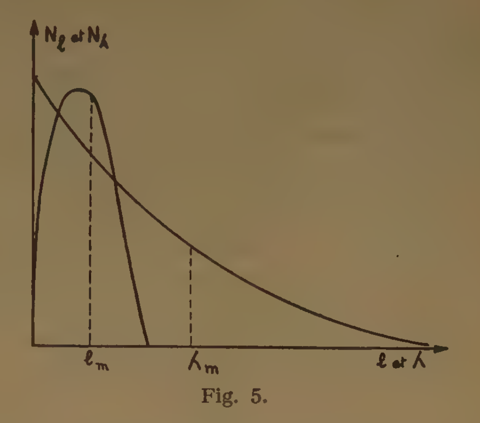


Fig. 5.

Comparaison des nombres de chocs en phase gazeuse et à la paroi.

1° Si le libre parcours moyen λ_m est supérieur à la dimension moyenne l_m du réacteur, on peut en première approximation énoncer que le nombre N_g de molécules qui subissent *au moins un choc* en phase gazeuse est égal au nombre de molécules qui ont un libre parcours vrai inférieur à l_m, soit :

$$N_g/N = 1 - \exp(-l_m/\lambda_m)$$

Dans l'exemple du réacteur sphérique où $l_m = 4r/3$, on trouve ainsi : $N_g/N = 0{,}49$ pour $\lambda_m = 2r$ et $N_g/N = 0{,}13$ pour $\lambda_m = 10r$. Ce simple calcul ne prétend à aucune rigueur mais il montre combien il est dangereux de s'imaginer qu'il n'y a plus de chocs en phase gazeuse quand le libre parcours moyen est de plusieurs fois supérieur aux dimensions des récipients.

2° Si au contraire le libre parcours moyen λ_m est inférieur à la dimension moyenne l_m, une molécule quelconque subit z chocs en phase gazeuse entre deux impacts successifs à la paroi. On calcule la valeur moyenne z_m par la méthode des fluctuations : KENNARD ([7]) a calculé le déplacement moyen $\bar{u}$ d'une molécule libre dans l'espace, qui parcourt z éléments de trajectoire rectiligne, de longueur moyenne λ_m, dans des directions reparties au hasard; le résultat de ce calcul est :

$$\bar{u} = \lambda_m \sqrt{\frac{4\,z}{3\,\pi}}$$

En écrivant qu'une molécule partant de la paroi atteint à nouveau cette paroi, quand son déplace-

ment moyen $\bar{u}$ est égal à la dimension moyenne l_m du réacteur, il vient :

$$Z_m = \frac{3\pi}{4}\left(\frac{l_m}{\lambda_m}\right)^2 \qquad (26)$$

Ce calcul n'est pas rigoureux car : *a*) la présence de parois matérielles perturbe les « libres déplacements » envisagés dans le raisonnement de KENNARD, *b*) dans un réacteur en régime dynamique sous haute pression, il apparaît des mouvements d'ensemble des molécules et les directions de leurs déplacements ne sont pas réparties au hasard.

L'approximation précédente est cependant suffisante dans le cas où les débits gazeux sont faibles et les pressions à peine supérieures à celle correspondant à $\lambda_m = l_m$. Ces conditions sont précisément celles de nombreuses expériences effectuées dans des canalisations de quelques centimètres de diamètre, sous des pressions d'environ 1/100 à 1 mm Hg et avec des débits de quelques dizaines de cm³ par seconde.

5° EXEMPLE D'APPLICATION ÉTUDE DES TRAVAUX DE BELCHETZ ET RIDEAL

Dans des mémoires ultérieurs ([12] et [13]) on utilisera les calculs développés ici pour interpréter nos résultats expérimentaux sur la décomposition et l'oxydation de gaz à la surface de métaux. Mais la présente théorie des réacteurs peut aussi être avantageusement appliquée à un bon nombre de travaux déjà publiés; la discussion exposée ci-après en est un exemple.

BELCHÉTZ et RIDEAL ([8]) ont étudié la décomposition d'hydrocarbures simples (méthane, éthane, propane, *n*-butane) sur des filaments de carbone et de platine. Le filament est placé dans un ballon où le gaz circule sous une pression stationnaire de 1/10 mm Hg et avec un débit de 38 cm³ (T.P.N.) par heure.

a) Importance des réactions secondaires.

Dans une série d'expériences, un « miroir » de tellure ou d'iode est formé sur une paroi placée, au plus près, à 3 millimètres du filament; ce miroir est destiné à recueillir les radicaux libres formés dans la réaction. Avec ce montage les auteurs pensaient éviter toute perturbation due aux réactions secondaires et ils espéraient détecter les particules *primaires* formées sur le filament.

Calculons les paramètres de leur réacteur :
Le débit de gaz indiqué correspond à une section efficace de pompage dans le ballon, de 5.10^{-3} cm². Les surfaces des filaments de platine et de carbone étant respectivement de 0,13 et 1,41 cm², on calcule que :

— 96 % des molécules heurtent le filament de platine et le nombre moyen de chocs subi par chaque molécule sur ce filament est $\nu_m = 25$.

— 99,7 % des molécules heurtent le filament de carbone et le nombre moyen de chocs est $\nu_m = 300$.

Ces valeurs relativement élevées de ν_m n'altèrent pas le processus primaire de décomposition de la substance introduite dans le réacteur; elles ont seulement pour effet de le rendre mesurable à plus basse température (voir plus loin). Il est par contre beaucoup plus grave de constater que *toutes les molécules peu stables* formées par l'action des radicaux libres sur le miroir (CH_3 — Te — CH_3, ICH_3, I_2CH_2, IH, etc..) *subissent également 25 ou 300 chocs*, suivant le cas, sur le filament incandescent. Sans entrer dans le détail des résultats expérimentaux, ni rechercher en quoi ce fait peut avoir faussé les conclusions des auteurs, il est certain que ces molécules peu stables *se décomposent au moins aussi facilement que le méthane, ou même le n-butane, sur un filament porté à plus de 1 000° C.*

Comparons d'autre part la distance minima du filament au miroir (3 mm) au libre parcours moyen du méthane sous 1/10 mm Hg ($\lambda_m = 0{,}25$ mm) grâce à la relation (26), qui donne ici : $z_m = 340$. *Toute particule qui quitte le filament subit en moyenne 340 chocs en phase gazeuse avant d'atteindre le miroir.* Encore ce nombre n'est-il qu'une limite inférieure du fait que le miroir n'est « vu » du filament que sous un angle solide assez faible (*).

On remarque encore que les auteurs décomposaient jusqu'à 20 et 30 % de la substance introduite; il en résultait sans doute de fortes concentrations gazeuses stationnaires des produits peu stables formés sur le miroir. Il n'est pas question d'envisager le détail de toutes les réactions possibles dans ce mélange gazeux complexe, contenant des atomes, des radicaux libres et des molécules peu stables, mais on doit penser qu'il y a, là encore, une source importante de réactions secondaires.

b) Energies d'activation.

Dans la seconde série d'expériences, BELCHETZ et RIDEAL ne placent pas de miroir dans le ballon, mais

(*) On peut encore calculer qu'il y a moins de une particule parmi 10^5, qui parvienne au miroir en n'ayant subi *aucun* choc en phase gazeuse.

mesurent des vitesses absolues de réaction, à diverses températures, par analyse de la fraction de gaz non-consommée. Bien qu'on ne puisse à priori exclure la possibilité de réactions secondaires dans ces expériences, nous les supposerons négligeables.

Le tableau I qui rassemble les résultats des auteurs, donne, pour diverses températures d'un filament de carbone, les fractions de gaz décomposées (qui, dans notre notation, ne sont autres que des rendements B de réacteur).

Belchetz et Rideal ont déterminé les énergies d'activation, données dans la 7e colonne du tableau,

TABLEAU II

	T = 1 323°K	T = 2 100°K
Méthane	$b \leqslant 3.10^{-9}$	$b \leqslant 2.10^{-3}$
Éthane	$b \leqslant 3.10^{-10}$	$b \leqslant 6.10^{-3}$
Propane	$b \leqslant 3.10^{-9}$	$b \leqslant 6.10^{-3}$
n-butane	$b \leqslant 3.10^{-9}$	$b \leqslant 1.10^{-2}$

Ces valeurs sont en bon accord avec celles mesurées, également sur carbone, par M. Andrews [9].

TABLEAU I

						Énergies d'activation	
						d'après B. et R.	notre calcul
Méthane	T°K 100 B	1780 0,98	1893 4,62	1943 8,98	2018 21,0	(Kcal) 95,0	(Kcal) 98
Éthane	T°K 100.B	1753 1,00	1813 2,23	1893 7,14	2003 29,5	94,6	119
Propane	T°K 100 B	1723 1,04	1843 4,99	1948 21,4	2023 51,5	93,2	104
n-butane	T°K 100.B	1713 1,19	1813 4,50	1903 16,3	1973 36,2	94,2	108

en portant log B en fonction de 1/T, mais il est plus correct d'utiliser ici la fonction Ψ définie par la relation (24). Les auteurs signalant avoir vérifié que « la réaction est approximativement d'ordre un », nous avons recalculé les énergies d'activation en portant, cette fois, log Ψ en fonction de 1/T. Les résultats de ces calculs, donnés dans la dernière colonne du tableau, diffèrent sensiblement des valeurs de Belchetz et Rideal.

c) Rendements de choc de décomposition sur carbone.

Compte tenu de $\nu_m = 300$, les rendements de choc se calculent par la relation (10), qui s'écrit ici :

$$b = \frac{B}{300\,(1-B)}$$

En utilisant de plus les valeurs des énergies d'activation déterminées ci-dessus et les valeurs expérimentales de B données dans le tableau I, on calcule les rendements de choc à deux températures de référence, qui sont données dans le tableau II :

Il apparaît par contre que les rendements de choc de décomposition sur carbone sont beaucoup plus faibles que sur tungstène et sur platine [10]. Cette remarque est en bon accord avec un phénomène que nous avons déjà signalé par ailleurs [11] et qui est relatif à la contamination des surfaces métalliques catalytiques par des dépôts de carbone. Ce problème sera d'ailleurs étudié en détail ultérieurement [12].

La présente étude a été effectuée sous la direction de Monsieur le Professeur Letort. Nous lui exprimons notre profonde reconnaissance pour l'intérêt qu'il ne cesse de porter à ces travaux. Nous remercions bien sincèrement M. le Professeur Barriol pour les judicieuses critiques qu'il a apportées à nos calculs statistiques.

BIBLIOGRAPHIE

(1) P. Le Goff. — *J. Chim. Phys.*, 1954, **51**, 312.
(2) S. Dushman. — « *Scientific foundations of vacuum technique* » (New-York et Londres 1949.)
(3) P. Le Goff. — *J. Chim. Phys.*, 1954, 51, 729.
(4) L. B. Loeb. — « *The Kinetic Theory of gases* » (New-York 1934.)

(5) J. Blears et R. W. Hill. — *Rev. Scient. Instrum.*, 1948, **19**, 847.
(6) G. P. Barnard. — *Modern Mass Spectrometry* (Londres 1953).
(7) E. H. Kennard. — « *Kinetic Theory of Gases* » (New-York 1938).
(8) L. Belchetz. — *Trans. Farad. Soc.*, 1934, **30**, 170.
L. Belchetz et E. K. Rideal. — *J.A.C.S.* 1935, **57**, 1168 et 2466.
(9) M. R. Andrews. — *J. Phys. Chem.*, 1923, **27**, 270.
(10) F. O. Rice et H. T. Byck. — *Proc. Roy. Soc.*, 1931, **132-A**, 50.
(11) P. Le Goff. et M. Letort — *C.R.*, 1954, **239**, 970.
(12) P. Le Goff et M. Letort. — « Le rôle de la carburation superficielle dans les réactions de vapeurs organiques à la surface du tungstène » (*à paraître au J. Chim. Phys.*).
(13) P. Le Goff. — *J. Chim. Phys.*, 1956, **53**, 369.
(14) P. Le Goff. — *J. Chim. Phys.*, 1956, **53**, 380.

N° 44. — SUR LES MÉTHODES EXPÉRIMENTALES D'ÉTUDE DU MÉCANISME DES RÉACTIONS DE GAZ A LA SURFACE DES MÉTAUX

Description d'un montage utilisant un spectromètre de masse,

par Pierre LE GOFF

[*Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques, Faculté des Sciences, Nancy*]

(*Manuscrit reçu le* 16.12.55)

SOMMAIRE

On montre que pour étudier le mécanisme fondamental des réactions hétérogènes et éliminer la majorité des processus secondaires perturbateurs, il convient d'opérer à très basse pression et sur une surface aussi peu rugueuse que possible.

Parmi les techniques expérimentales qui satisfont à ces conditions, la « méthode dynamique continue » présente de nombreux avantages. On décrit un montage basé sur ce principe et utilisant un spectromètre de masse comme appareil analytique.

On développe la théorie du fonctionnement de l'ensemble et on montre qu'il peut servir :

— à déterminer les valeurs absolues des vitesses de processus hétérogènes extrêmement rapides;

— à identifier et dans certains cas à doser les particules instables (radicaux libres) formées transitoirement dans ces processus;

— à élucider le mécanisme de la disparition de ces radicaux libres.

Les résultats obtenus avec ce montage seront exposés dans des mémoires ultérieurs [35, 36, 37].

***

Il existe une littérature abondante sur la décomposition des substances organiques gazeuses au contact de surfaces métalliques; plusieurs revues d'ensemble en ont été publiées [1]. Mais la plus grande disparité règne parmi les résultats obtenus : certains auteurs n'observent aucune décomposition jusqu'aux plus hautes températures, alors que d'autres mesurent, pour les mêmes substances, des réactions relativement rapides à des températures de quelques centaines de degrés C.

Il est vrai que les métaux sont utilisés sous des formes très diverses et que, d'une façon générale, un métal est d'autant plus « actif » qu'il se présente sous une forme plus divisée; on remarque encore que la plupart des auteurs ont opéré avec des pressions de gaz relativement élevées, de sorte qu'il convient d'abord d'examiner dans quelle mesure les résultats publiés ont pu être perturbés par l'emploi de pressions trop fortes ou de solides très poreux.

LES PHÉNOMÈNES PERTURBATEURS

Importance de la pression gazeuse.

Dès que la pression de gaz dépasse quelques mm Hg, il existe de nombreux chocs en phase gazeuse et il devient souvent impossible de préciser si le processus mesuré est purement hétérogène, ou si une part importante de la réaction provient de la zone gazeuse chaude qui avoisine la surface portée à haute température.

Dès 1932, Steacie et Reeve [2] attribuaient à un processus *homogène* dans cette zone chaude, les réactions qu'ils observaient en chauffant un filament de platine dans de la vapeur d'acétone, de propionaldéhyde, d'éther méthylique ou éthylique. En 1950, Letort, Niclause et Duval [3] ont repris des travaux de Allen et Hinshelwood [4] sur la décomposition de vapeur d'acétaldéhyde dans une ampoule contenant un filament de platine; ces auteurs ont pu montrer que, contrairement à l'opinion d'Hinshelwood, la décomposition de ce gaz, jusqu'à 1250 °K, pouvait *être entièrement attribuée à la réaction homogène,* dans la pellicule gazeuse chaude entourant le filament. Dans le cas d'un filament dont la surface est à peine bosselée, l'épaisseur de ce film gazeux est de l'ordre de grandeur d'un libre parcours moyen, comme l'a montré Langmuir [5]; mais quand un solide fortement poreux est utilisé comme catalyseur, le volume de cette zone gazeuse chaude peut prendre une ampleur considérable et devenir comparable à tout le volume occupé par les pores; on a donc encore plus de raisons de craindre la présence de réactions homogènes perturbatrices dans ce dernier cas.

Importance de la porosité du solide.

Comme il a été dit plus haut, de très grandes vitesses apparentes de réaction sont observées, dès que le métal est utilisé sous une forme très dispersée; plus exactement, c'est le mode de préparation du métal (précipitation, réduction, dépôt électrolytique, etc...) qui semble avoir une importance capitale. On est alors en droit de se demander si la grande vitesse apparente de réaction est due :

— au développement considérable de la surface réactive (l'activité catalytique du métal restant constante),

— ou à la création sur le métal, au cours du traitement préalable, de plages spécialement actives.

Ce dilemne définit *l'aspect « chimique »* du problème de l'interprétation de la catalyse hétérogène, et c'est surtout dans cette voie que les recherches se sont jusqu'ici orientées. Mais on peut également étudier un catalyseur poreux d'un point de vue différent : un *aspect « géométrique »*, qui intervient de trois façons pour modifier la vitesse apparente des réactions :

1° La nature poreuse d'un catalyseur, on l'a vu plus haut, ne peut que favoriser le développement de réactions secondaires en phase gazeuse, sous réserve, bien entendu, que le libre parcours moyen des molécules soit inférieur à la dimension moyenne des pores.

2° La plus grande partie de la surface réagissante étant constituée par les parois des pores, les processus de transfert de matière en direction et en provenance de l'intérieur du solide prennent une grande importance; or la vitesse de diffusion des gaz dans les pores peut parfois être beaucoup plus faible que la vitesse intrinsèque de la réaction chimique, et ceci a pour effet de fausser totalement l'interprétation des observations expérimentales.

L'importance de ce problème de la diffusion des gaz dans les pores n'a été reconnue qu'assez récemment, puisque les premières études sur ce sujet ne datent que de 1939 [6]. Wheeler [7] en a développé une théorie générale. Nous y avons contribué en proposant un nouveau traitement mathématique du cas où l'écoulement des gaz se fait en régime de Knudsen [28,29].

3° Quand un gaz non-préchauffé parvient au contact d'un solide porté à haute température, l'accommodation énergétique des molécules ne se fait pas instantanément : chaque molécule a de plus en plus de chance de réagir, au fur et à mesure des chocs consécutifs sur la surface, car elle acquiert, à chaque choc, un peu plus d'énergie interne. On peut donc penser que ce phénomène sera d'autant plus important que le coefficient d'accommodation de l'énergie interne sera plus faible et que le nombre de chocs consécutifs subis par une molécule entrant dans un pore, sera plus grand. De fait, nous montrons par ailleurs [33] que pour les réactions usuelles, la vitesse apparente de réaction peut augmenter d'un facteur de l'ordre de 10^{10}, quand le facteur de rugosité de la surface passe de 1 à 6,5. Cet effet, jusqu'ici méconnu, est donc considérable et il jouerait à fortiori pour des solides fortement poreux.

Cet examen rapide des diverses causes perturbatrices révèle les difficultés que l'on peut rencontrer dans la recherche des processus hétérogènes *primaires*. Il résulte cependant de cette étude que les conditions les plus favorables consistent à opérer à une pression suffisamment basse pour éliminer la plupart des chocs en phase gazeuse et à utiliser de plus des métaux sous une forme massive, la moins rugueuse possible.

RÉACTIONS DE GAZ A BASSE PRESSION SUR DES SURFACES LISSES

Langmuir [8] a été le pionnier de l'étude expérimentale des réactions de gaz à basse pression sur des filaments métalliques. Cet auteur utilisait généralement une *méthode statique continue* consistant à chauffer le filament dans une ampoule fermée contenant le gaz sous une pression de l'ordre de 10^{-3} mm Hg; on mesure l'avancement de la réaction en suivant la variation de pression en fonction du temps. Cette méthode est très sensible mais elle a de nombreux inconvénients : elle ne s'applique qu'à des réactions simples, dont l'équation stoechiométrique est connue; on ne peut éviter l'influence des produits formés dans la réaction, qui s'accumulent dans l'enceinte; on ne recueille aucun renseignement sur la nature et le rôle des particules instables formées transitoirement; elle est difficilement adaptable à l'étude des réactions rapides.

La méthode dynamique discontinue est un perfectionnement de la technique précédente. Elle consiste à recueillir les produits de la réaction au fur et à mesure de leur formation, pour les analyser ultérieurement. C'est ainsi que X. Duval [9] a étudié le mécanisme de la combustion de filaments de carbone : les gaz formés (CO et CO_2) sont séparés de l'oxygène en excès, puis dosés indépendamment. Outre l'intérêt d'éviter ainsi la majorité des réactions secondaires, cette méthode a le grand avantage de ne pas comporter de limite théorique de sensibilité : aussi faible que soit la vitesse de réaction, on peut toujours, du moins théoriquement, prolonger suffisamment l'expérience pour recueillir une quantité mesurable du produit de la réaction. Elle a par contre l'inconvénient de

n'être pas générale : on ne dispose pas toujours de moyen d'éliminer quantitativement certains constituants du mélange gazeux; c'est le cas des gaz chimiquement inertes ou non condensables, mais c'est surtout une difficulté majeure dans les réactions où apparaissent des corps intermédiaires instables (peroxydes, atomes, radicaux libres) (*).

Dans la *méthode dynamique continue*, un « analyseur » est placé dans le courant gazeux, en aval du réacteur, où il mesure les variations de concentrations stationnaires provoquées par la réaction chimique. Comme il n'y a pas accumulation des produits formés, la méthode continue est moins sensible que la méthode discontinue et c'est là son principal défaut. Elle présente par ailleurs de nombreux avantages qui seront développés dans la suite de ce travail.

Le meilleur analyseur continu est certainement le spectromètre de masse, car c'est le seul appareil qui permette, en principe du moins, de détecter et de doser toutes les particules, stables ou non, dès l'instant où l'on peut les introduire dans la chambre d'ionisation du spectromètre, sous une pression stationnaire de l'ordre de 10^{-5} mm Hg. On sait toutefois que les atomes et radicaux libres sont très sensibles aux chocs sur les parois, où les probabilités de recombinaison sont souvent grandes. Certaines précautions doivent donc être prises quand on veut doser ces particules à l'aide d'un spectromètre de masse.

Eltenton (11), Lossing (12), Robertson (13) ont mis au point des dispositifs qui permettent à des radicaux, formés dans une *zone à haute pression*, de diffuser à travers une fuite capillaire et de pénétrer dans la chambre d'ionisation. En apportant beaucoup de soin à la construction de montages aussi délicats, ces auteurs ont réussi à recueillir dans la chambre d'ionisation, une fraction importante du nombre de radicaux formés dans le réacteur. Le problème de l'étude des radicaux libres formés dans des réacteurs à *basse* pression, est en ce sens plus simple : le réacteur et l'analyseur fonctionnent sensiblement à la même pression et on peut les faire communiquer par une large ouverture, qui n'apporte que peu de perturbation à la diffusion des particules instables.

Hipple et Stevenson (14) ont, les premiers, en 1943, utilisé un spectromètre de masse pour l'analyse dynamique continue de la décomposition hétérogène du plomb-tétraméthyle sur une paroi de silice chauffée. Robertson (15) a de même, en 1949, étudié la décomposition sur un filament de platine, de carbures légers comme le méthane et l'éthane.

(*) La « technique des miroirs » de Paneth-Rice (10) est un exemple de méthode dynamique discontinue : elle est sensible mais on sait comme il est difficile de la rendre quantitative et de disposer de « miroirs » recueillant sélectivement chaque type de radical libre.

Nous avons donné, en 1953, (30), un aperçu des premiers résultats obtenus à l'aide d'un montage dont le principe est voisin de celui de Robertson, mais dont la réalisation est assez différente. Depuis cette date, d'autres montages analogues ont été décrits, par Waldron (16), Tshusiva (17), Lossing (18). De plus une technique assez voisine a été mise au point pour la mesure des vitesses de vaporisation de substances solides (19).

La figure 1 présente le principe de notre montage : la chambre contenant un ruban métallique porté à haute température, est séparée de la chambre

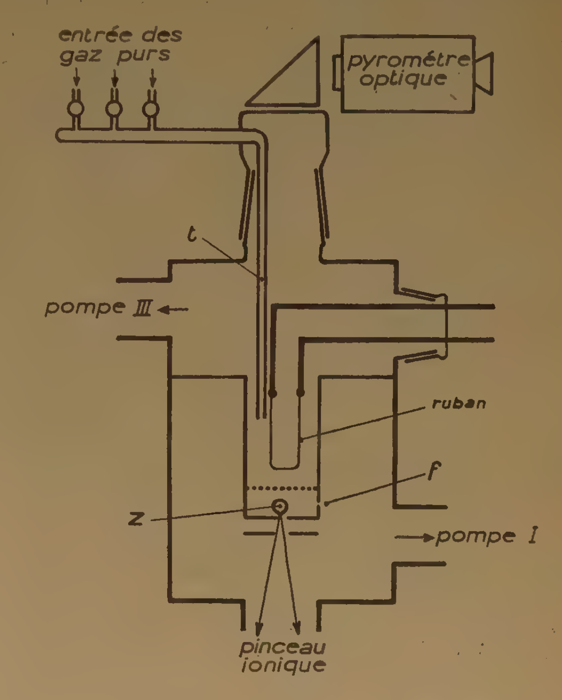


Fig. 1. — Schéma de principe du montage.

d'ionisation du spectromètre par une grille à très larges mailles : l'analyseur et le réacteur ne constituent donc ici qu'une seule et même enceinte. Les gaz, introduits par le tube *t*, sont évacués principalement par la pompe III et accessoirement par la pompe I du spectromètre, à travers les fentes ménagées dans les parois de la chambre d'ionisation. Deux problèmes se posent alors :

Un problème analytique : A l'état stationnaire, le pinceau d'électrons émis par le filament *f*, bombarde dans la région *z* un mélange de gaz constitué de l'excès de la substance introduite et non-décomposée, de produits intermédiaires instables et de produits stables finaux. L'analyse qualitative et quantitative d'un tel mélange est un problème de pure spectrométrie de masse.

Un problème cinétique : En supposant effectuée l'analyse de gaz dans la région *z*, comment peut-on relier

la composition « stationnaire » en ce point, aux vitesses des diverses réactions qui ont lieu dans le réacteur, à savoir : décompositions en particules stables et instables sur le ruban ; recombinaisons éventuelles des particules instables à la surface des parois ? Ce problème sera résolu par application de la théorie des réacteurs de type II_a, développée dans un mémoire antérieur [32].

LE PROBLÈME ANALYTIQUE

1° Le spectromètre de masse.

Le spectromètre de masse utilisé a déjà été décrit en 1952 [20]. Les principales améliorations apportées depuis cette date ont consisté en un enregistreur oscillographique du courant ionique, mis au point par R. VALENTIN [21] ainsi qu'en une nouvelle source ionique, qui est représentée sur les figures 2 et 3.

La chambre d'ionisation, ou boîte principale (BP) est équipotentielle, l'extraction des ions résultant de la différence de potentiel (200 volts) appliquée entre BP et P_5. La tension d'accélération des électrons (appliquée entre BP et le centre du filament *f*) est généralement maintenue à 50 volts ; un diviseur de tension, constitué de six boîtes de résistances, permet de varier cette tension par fractions de 0,04 volt. Ce diviseur, qui est utilisé pour la mesure des potentiels d'apparition, a été étalonné en valeur absolue par comparaison potentiométrique avec une pile-étalon. La stabilisation du courant électronique est obtenue par un dispositif très simple inspiré d'un travail de WINN et NIER [22] ; il consiste en une résistance ajustable (500 kilo-ohms maximum) intercalée dans le circuit de la plaque G ; cette plaque joue ainsi le rôle d'une grille dont la tension se polarise automatiquement, pour un courant de grille donné. La tension de la demi-plaque P'_6 peut être ajustée entre + 200 et — 200 volts, pour corriger l'effet perturbateur du champ magnétique directeur sur les trajectoires ioniques. On peut de plus porter cette demi-plaque à + 1 600 volts, ce qui a pour effet de dévier fortement le pinceau d'ions : on dispose ainsi d'un « interrupteur » de courant ionique.

2° Méthode générale d'analyse de gaz.

Les principes généraux de la spectrométrie de masse et son mode d'application à l'analyse de gaz, ont été souvent décrits [23] ; on se contentera de définir ici la terminologie utilisée dans les applications ultérieures.

Soit [X] la concentration stationnaire dans la chambre d'ionisation, d'une substance pure de masse

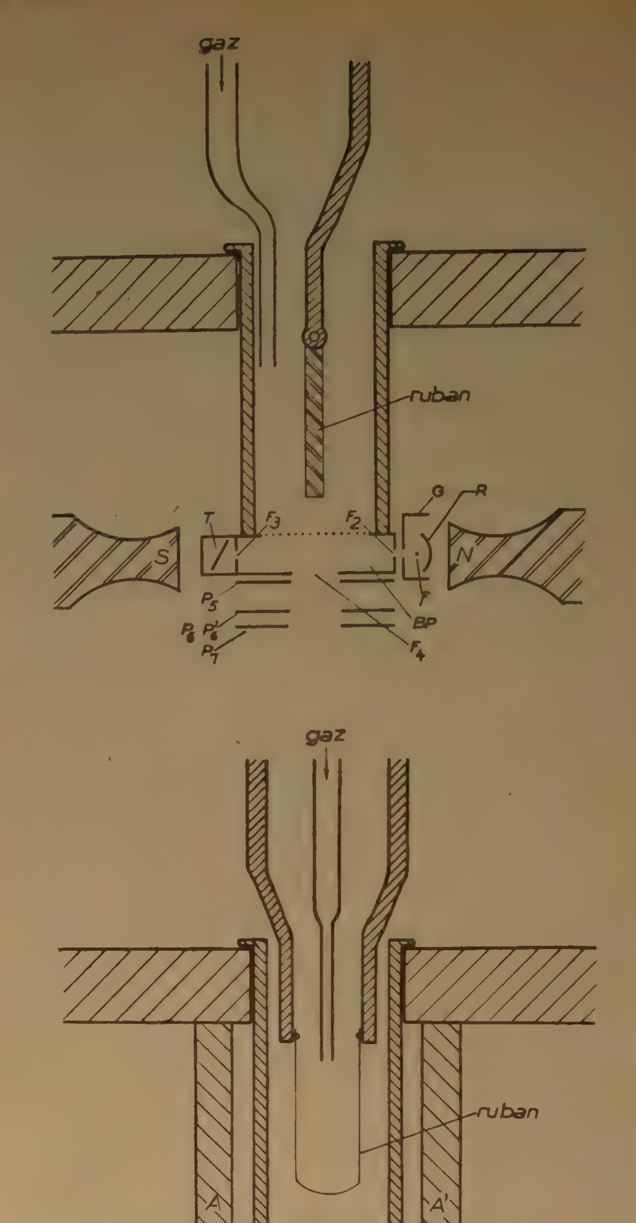


Fig. 2. et Fig. 3.
Réacteur et source ionique du spectromètre de masse, à l'échelle 1.
N et S : pôles de l'électro-aimant directeur.
f : filament en tungstène thorié, ⌀ = 0,1 mm.
A et A' : supports isolants en verre Pyrex.
Dimensions des fentes (en mm) : F_2 :2 × 0,4 ; F_3 :5 × 1 ; F_4 :5 × 1 ; fente dans P_7 :10 × 0,3.
Tensions (en volts), généralement appliquées : P_6 et P_7 : 0 ; P'_6 : ajustable entre + 200 et — 200 ; P_5 : + 1 400 ; BP + 1600 ; T : + 1 630 ; R et *f* (centre du filament) : + 1 550 ; G : tension s'ajustant automatiquement à environ + 1 580.

moléculaire X. Le bombardement de ce gaz par des électrons accélérés par une différence de potentiel de 50 volts, provoque la formation de toute une série d'ions positifs qui constituent le spectre de masse de la substance. L'intensité du « pic » observé à la masse m, est

$$J(m^+, X) = j(m^+, X) \cdot [X] \qquad (1)$$

où $j(m^+, X)$ est la « sensibilité » de la substance X au pic m^+, c'est-à-dire l'intensité de ce pic mesurée pour une pression de gaz donnée, prise comme unité arbitraire ($p = 10^{-3}$ mm Hg généralement).

On définit de plus la « sensibilité principale » S_X, qui est l'intensité, pour cette même pression, du pic le plus intense du spectre. On exprime alors les sensibilités des autres pics en valeurs relatives par rapport à ce pic le plus intense, pris égal à 100, soit :

$$j(m^+, X) = \frac{i(m^+, X)}{100} \cdot S_X \qquad (2)$$

L'ensemble des $i(m^+, X)$ constitue le *spectre relatif* de la substance (*).

Dans le cas d'un mélange de n substances de masses X diverses, l'intensité totale d'un pic situé à la masse m, s'écrit :

$$J(m^+) = \sum_n j(m^+, X) \cdot [X] = \sum_n \frac{i(m^+, X)}{100} \cdot S_X \cdot [X] \qquad (3)$$

Il apparaît donc qu'avant de pouvoir procéder à l'analyse d'un tel mélange de gaz, il est nécessaire d'étalonner l'appareil, c'est-à-dire de déterminer, pour chaque corps pur, la sensibilité principale S_X et les intensités relatives $i(m^+, X)$ de quelques pics.

Ce problème d'étalonnage est la principale difficulté à résoudre pour appliquer la spectrométrie de masse au dosage des radicaux libres. Il est en effet expérimentalement impossible d'introduire dans la chambre d'ionisation, un radical libre à l'état pur et en concentration connue. Nous avons d'autre part montré [31], sur l'exemple du radical CH_3, qu'il était très hasardeux de déduire a priori les paramètres spectrométriques d'un radical, d'une comparaison avec les paramètres connus des molécules stables de structure voisine. On ne peut donc procéder à cet étalonnage qu'en faisant appel à des réactions de décomposition suffisamment simples pour que l'on puisse établir le bilan complet de matière et *calculer* ainsi la concentration stationnaire du radical considéré. C'est ainsi qu'a opéré LOSSING [12] pour le radical CH_3 formé par décomposition du mercure-diméthyle dans un réacteur à haute pression; c'est également la méthode que nous emploierons [36] pour ce même radical CH_3 formé à partir de l'iodure de méthyle dans un réacteur à basse pression.

(*) Le pic pour lequel $m = X$, est dit « pic-parent » de la substance X.

3° Étude du spectre du mélange de gaz issu du réacteur.

a) En absence de réaction chimique, on observe le spectre de la substance X introduite pure dans le réacteur, soit :

$$^0J(m^+, X) = {}^0[X] \cdot j(m^+, X).$$

Supposons que la décomposition des molécules X dans le réacteur, entraîne l'apparition d'une seule substance Y de masse inférieure à X (ne serait-ce que de une unité, s'il y a eu simple arrachement d'un atome d'hydrogène); le spectre de masse de Y n'apporte aucune contribution au pic-parent de X et il vient :

$$\frac{J(X^+)}{^0J(X^+)} = \frac{J(X^+, X)}{^0J(X^+, X)} = \frac{[X]}{^0[X]} = u \qquad (4)$$

où u est la « concentration stationnaire relative » ou encore la « fraction non-décomposée », qui a été définie dans un mémoire antérieur [32], soit $u = 1 - B$

La variation d'intensité du pic-parent est donc une mesure directe du rendement B du réacteur.

b) Pour tous les autres pics du spectre, de masses m inférieures à X, l'intensité totale $J(m^+)$ s'écrit :

$$J(m^+) = J(m^+, X) + J(m^+, Y) \qquad (5)$$

Appelons par analogie, $v(m)$ la variation apparente du pic m, en posant : $v(m) = J(m^+)/{}^0J(m^+)$. Il vient alors :

$$\frac{[Y]}{^0[X]} = \frac{j(m^+, X)}{j(m^+, Y)} [v(m) - u] \qquad (6)$$

Si l'on écrit cette dernière relation pour 2 pics de masses m_1 et m_2, comportant à la fois des contributions des spectres de X et de Y, on obtient finalement :

$$\frac{i(m_1^+, Y)}{i(m_2^+, Y)} = \frac{i(m_1^+, X)}{i(m_2^+, X)} \cdot \frac{v(m_1) - u}{v(m_2) - u} \qquad (7)$$

Quand on modifie la température du ruban, le nombre de molécules X décomposées varie, et les intensités relatives u, $v(m_1)$, $v(m_2)$ prennent diverses valeurs, mais la relation (7) montre que le rapport : $[v(m_1) - u]/[v(m_2) - u]$ *doit rester constant.*

De plus, la mesure de ce rapport permet de calculer le spectre relatif $i(m^+, Y)$ de la particule inconnue Y à partir du spectre relatif connu $i(m^+, X)$, alors même qu'il n'est pas nécessaire de connaître la concentration de cette substance Y. Ce type de calcul sera ultérieurement appliqué à l'étude du

spectre du radical libre CH_3, formé dans la décomposition de l'iodure de méthyle et du plomb-tétraméthyle [36].

c) Il est évident que la concentration stationnaire [Y] de la substance formée, doit dépendre du nombre de molécules X décomposées sur le ruban. On est donc conduit à définir un nouveau paramètre y', soit :

$$y' = \frac{[Y]}{{}^0[X] - [X]} \qquad (8)$$

Ce facteur y' n'est pas identique au coefficient stoechiométrique y de la réaction : $X \rightarrow yY$; c'est précisément la théorie du réacteur développée plus loin, qui donnera la relation entre ces deux coefficients. Il vient : $[Y] = y' . {}^0[X] . (1 - u)$ d'où :

$$y' . \frac{j(m^+, Y)}{j(m^+, X)} = \frac{v(m) - u}{1 - u} \qquad (9)$$

La mesure du rapport expérimental : $\frac{v(m) - u}{1 - u}$ peut donc avoir deux applications :

— Si l'on connaît les deux sensibilités spectrométriques, on en déduit la grandeur y' et par suite le coefficient stoechiométrique y.

— Si au contraire le processus chimique est suffisamment simple pour que l'on puisse établir le bilan de matière et calculer à priori les coefficients y puis y', la relation (9) permettra de déterminer la sensibilité spectrométrique $j(m^+, Y)$ soit, en définitive, *d'établir un étalonnage absolu du spectromètre de masse pour la substance Y.*

LE PROBLÈME CINÉTIQUE

1° Description du réacteur.

a) *Le ruban.* — Dans la plupart de nos expériences, la surface réactive est constituée par un ruban métallique de 2 mm de large et de 30 à 60 mm de long; son épaisseur est comprise entre 0,01 et 0,04 mm, suivant le métal utilisé. Ce ruban est plié en forme de U (fig. 2 et 3); on mesure sa température à l'aide d'un pyromètre optique à disparition du filament, pointé sur la face interne du U (fig. 1). Porté à haute température, ce ruban peut émettre soit des électrons soit des ions positifs qui perturberaient le fonctionnement de la source ionique, si l'on ne prenait les précautions suivantes :

1. La chambre d'ionisation, la paroi du réacteur et la grille qui sépare ces deux enceintes, sont portées au même potentiel.

2. La partie centrale du ruban est également portée à ce potentiel grâce à un jeu de résistances placées en parallèle avec le ruban, sur le circuit d'alimentation.

3. La différence de potentiel (alternative) aux bornes du ruban n'est encore que de 6 volts, quand il est porté à 2 000 °K. Il s'ensuit que les électrons accélérés entre les deux branches du U, n'ont jamais une énergie suffisante pour ioniser les molécules gazeuses.

b) *La vitesse de pompage.* — Le réacteur est un tube cylindrique de longueur L = 40 mm et de diamètre intérieur $2r = 16$ mm. Il est principalement évacué par sa large embouchure supérieure Q_o qui débouche dans un espace de grand volume, évacué par la pompe à diffusion III. On a mesuré la section efficace de pompage à l'embouchure, soit $q_o = 0{,}40$ cm² (débit de 4,7 l/sec, pour de l'air à 25° C). On calcule la conductance propre Γ du réacteur par la formule de S. Dushman [24] :

$$\Gamma = \frac{Q}{1 + \frac{3L}{8r}} = 0{,}70 \text{ cm}^2$$

En tenant compte, en plus, de termes correctifs dus à une faible évacuation des gaz par les fentes de la chambre d'ionisation, on calcule la section efficace moyenne de pompage dans le réacteur, soit : $\bar{q} = 0{,}30$ cm².

c) *Les probabilités moyennes fondamentales.* — Le réacteur étant du type court [28], le gradient de pression y est négligeable, et les probabilités moyennes fondamentales se confondent avec les angles solides moyens [relation 2 [32]].

Pour calculer ces dernières grandeurs, on fait les approximations suivantes :

— On néglige les effets de bout, en considérant que le ruban est formé de deux branches parallèles indépendantes et très longues vis-à-vis de leurs largeurs.

— On suppose successivement que ces deux branches sont, soit collées sur les parois, soit réunies en une seule, placée au centre du réacteur; on prend alors la moyenne des résultats donnés par ces deux calculs.

— On adopte enfin la simplification qui consiste à ne pas distinguer les points d'origine des molécules sur les surfaces [relation 4 [32]].

On obtient ainsi finalement :

$$\frac{P_q}{0{,}30} = \frac{P_W}{20} = \frac{P_S}{0{,}4S} = \frac{1}{20{,}30 + 0{,}4S} \qquad (10)$$

Dans le cas du ruban le plus fréquemment utilisé, qui a 2 mm de large et 50 mm de long, il vient :

$S = 2$ cm², d'où :

$$P_q = 0{,}014 \quad P_S = 0{,}038 \quad P_W = 0{,}948$$

Dans ce dernier cas particulier, les nombres moyens de chocs dans le réacteur, sont alors :

$$\nu_m = P_S/P_q = 2{,}66 \quad \text{et} \quad \nu'_m = P_W/P_q = 67 \qquad (11)$$

Ceci signifie, rappelons-le, qu'en l'absence de réaction chimique, chaque molécule subit *en moyenne* avant d'être pompée, 67 chocs sur la paroi et 2,66 chocs sur le ruban.

d) L'alimentation en gaz. — Dans la majorité des spectromètres de masse, utilisés pour l'analyse de mélanges de gaz, on dispose une « fuite capillaire » entre l'enceinte à vide et le réservoir qui contient le mélange de gaz à haute pression. Il est difficile de réaliser une fuite idéale qui n'introduise aucune discrimination entre les divers constituants du mélange et de nombreux travaux ont été consacrés à cette question (25). Cette difficulté a été évitée ici, en disposant plusieurs fuites capillaires en parallèle : chaque fuite est alimentée par un réservoir de gaz *pur*, sous haute pression, et le mélange ne s'effectue qu'en aval, dans la canalisation soumise au régime de Knudsen. Ce dispositif permet de plus de varier très rapidement la composition du mélange, en cours même d'expériences.

Les mesures de pressions stationnaires sont effectuées à l'aide d'une jauge de Knudsen branchée sur le circuit de gaz, immédiatement en amont ou en aval du réacteur.

2° Détermination de la vitesse absolue d'un processus primaire de décomposition.

Quand la substance X, introduite dans le réacteur, se décompose sur le ruban, sa concentration stationnaire passe de $^o[X]$ à $[X]$, et le rapport $u = [X]/^o[X]$ se détermine simplement, on l'a vu, par la variation d'intensité du picparent dans le spectre de masse du corps X. On en déduit le rendement de choc b de la réaction, en utilisant la formule fondamentale des réacteurs du type II_a [relation 10 (32)], soit :

$$u = 1 - B = \frac{1}{1 + \nu_m b} \qquad (12)$$

Quand la réaction devient extrêmement rapide et que le rendement de choc b tend vers un, u diminue jusqu'à la limite : $1/1 + \nu_m$ (*) qui est égale à 0,273, dans le cas particulier où $\nu_m = 2{,}66$.

(*) On vérifie aisément que ce nombre est égal à la fraction du nombre total de molécules qui traverse le réacteur, sans heurter le ruban.

De fait, on observe expérimentalement que u ne décroît jamais jusqu'à zéro quand on augmente la température du ruban ; u semble tendre asymptotiquement vers une valeur limite u_∞. Dans certains cas même, comme l'oxydation de l'acétylène sur platine (37), u atteint un véritable palier dès 1 300° K environ. Il est tout à fait raisonnable d'admettre que cette valeur limite expérimentale de u correspond au minimum prévu par la théorie, quand b est égal à 1 ; il vient donc :

$$\nu_m = \frac{1 - u_\infty}{u_\infty}$$

La mesure de u_∞ est donc une détermination expérimentale du nombre moyen de chocs ν_m, qu'il est intéressant de comparer au résultat du calcul théorique.

Pour les rubans de tungstène de 2 cm² d'aire, de nombreuses mesures effectuées avec différents gaz, ont fourni des valeurs de u_∞ comprises entre 0,25 et 0,30, ce qui correspond à ν_m compris entre 3,0 et 2,33 ; l'accord avec la valeur calculée 2,66 est satisfaisant.

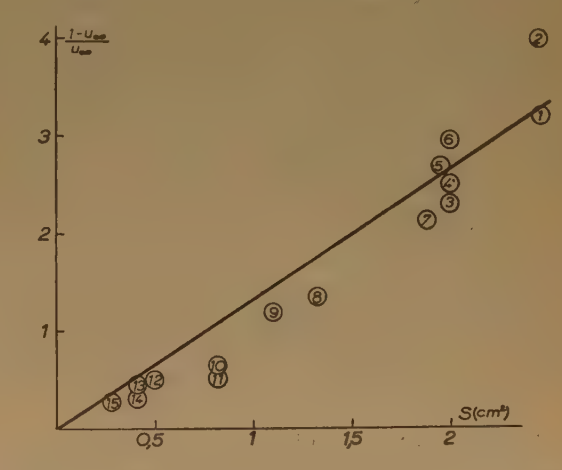


Fig. 4. — Détermination expérimentale du nombre de chocs ν_m.

Sur la figure 4 est porté le rapport $(1 - u_\infty)/u_\infty$, en fonction de l'aire S du ruban utilisé. La droite représente la relation établie théoriquement pour le ruban en U, soit :

$$\nu_m = P_S/P_q = S/0{,}75$$

Les points de (1) à (9) ont été obtenus avec des rubans en U de diverses longueurs et largeurs. Les points de (10) à (15) correspondent à des filaments spiralés, le diamètre moyen du boudin étant de 3 mm ; l'axe du boudin était, soit parallèle à l'axe du réacteur (13, 14, 15), soit perpendiculaire (10,11, 12). La vérification est loin d'être quantitative, mais il est déjà rassurant que les ordres de grandeur soient respectés, car les causes de divergence sont nombreuses :

approximations dans le calcul des probabilités moyennes, évaluation délicate de la valeur asymptotique u_∞, difficulté d'assurer un régime d'écoulement de gaz bien reproductible, etc... Quoiqu'il en soit, les valeurs de ν_m, calculée à priori et déduite de la mesure de u_∞, sont suffisamment concordantes pour le degré de précision désiré. *La présente méthode expérimentale est en effet la seule qui permette de mesurer la valeur absolue de la vitesse d'une réaction hétérogène très rapide, et une telle mesure, obtenue à 50 % près, constitue déjà un résultat intéressant.*

3° Bilan de matière dans le réacteur.

En se décomposant sur le ruban, la substance X donne naissance à un nouveau corps Y_1, mais il est évident que cette substance Y_1 peut ne pas sortir intacte du réacteur. On raisonnera sur un exemple précis, celui de la décomposition de l'iodure de méthyle : Si Y_1 désigne une substance de stabilité comparable à celle de X (par exemple de l'acide iodhydrique), les chocs ultérieurs de Y_1 sur le ruban peuvent donner naissance à de nouveaux produits Y_2 (par ex. I et H). Si par contre Y_1 désigne des particules instables (comme des radicaux méthyle ou des atomes d'iode), leurs chocs sur les parois du réacteur pourront conduire à la formation de molécules plus stables Y_3 (par exemple de l'éthane, du méthane, de l'iodure de méthyle). On ne peut d'ailleurs exclure que, dans ce dernier cas, les radicaux libres Y_1 ne puissent également réagir au cours de chocs sur la surface chaude S, etc.

En résumé, dès l'instant où une particule, stable ou non, est formée dans le réacteur, elle subit, comme chaque molécule de la substance X étudiée, ν_m sur la surface réactive et ν'_m sur la paroi. On ne peut

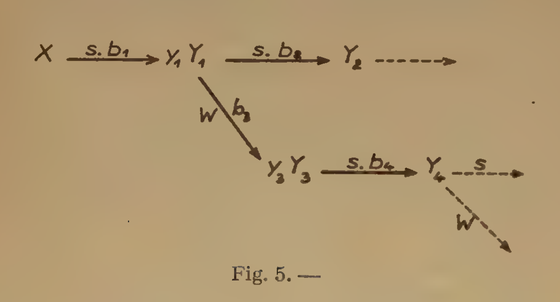


Fig. 5. —

donc observer à notre échelle que le résultat global d'une succession de processus en chaînes, dont les premiers maillons sont représentés sur la figure 5 (*) :

(*) Nous avons déjà montré ([32]), sur un exemple emprunté à la littérature, la prudence à apporter dans l'identification des particules formées dans les processus *primaires* hétérogènes, du fait de ces réactions secondaires inévitables.

y_1 et y_3 sont des coefficients stoechiométriques, b_1, b_2, b_3, b_4 sont les rendements de choc des divers processus élémentaires.

Le nombre de particules Y_1 formées par seconde est : $\dot{N}_x . y_1 . B_1$, et le nombre de ces particules qui ne réagissent pas, par seconde, est :

$$\dot{N}_{y1} = \dot{N}_X . y_1 . B_1 . (1 - B_{2+3}),$$

d'où l'on déduit, en explicitant, la concentration stationnaire de Y_1, soit :

$$\frac{[Y_1]}{[X]} = \frac{y_1 q_X}{q_{y1}} \cdot \frac{\nu_m b_1}{(1 + \nu_m b_1)(1 + \nu_m b_2 + \nu'_m b_3)} \qquad (13)$$

où q_x et q_{y1} sont les sections efficaces de pompage dans le réacteur pour les molécules X et Y_1 (voir [32]).

On calcule de même la concentration de la substance Y_3, soit :

$$\frac{[Y_3]}{[Y_1]} = \frac{y_3 q_{y1}}{q_{y3}} \cdot \frac{\nu'_m b_3}{1 + \nu_m b_4} \qquad (14)$$

Le paramètre y' défini au paragraphe précédent et qui, on l'a vu, est déterminable expérimentalement, est donné par la relation :

$$y' = \frac{q_X y_1}{q_{y1}} \cdot \frac{1}{1 + \nu_m b_2 + \nu'_m b_3} \qquad (15)$$

Ces relations appellent diverses remarques :

a) Il intervient partout des rapports de sections efficaces de pompage q : cette grandeur serait indépendante de la nature du gaz, si l'écoulement gazeux se faisait en régime de parfaite diffusion moléculaire; malheureusement, la présence de pompes dites à diffusion introduit des perturbations souvent difficiles à prévoir ([32]), de sorte que la grandeur q_y est une fonction rapidement croissante de la masse moléculaire de la substance Y. Le calcul du bilan de matière peut donc être affecté d'une erreur d'autant plus grande que les masses des susbtances X et Y sont plus différentes. En particulier, les dosages d'hydrogène formé dans le réacteur sont généralement peu précis.

b) Il est intéressant de comparer les concentrations relatives des substances Y_1 et Y_3 en fonction du rendement de recombinaison b_3 des radicaux à la paroi. C'est ce que présente la figure 6 où l'on a supposé $b_1 = 1$, pris pour ν'_m et ν_m, les valeurs 67 et 2,66 correspondant au réacteur le plus usuel, et adopté les simplifications suivantes :

$$y_1 = y_3 = 1 \quad \text{et} \quad q_X = q_{y1} = q_{y3}$$

Les deux courbes supérieures ont été tracées pour $b_2 = b_4 = 0$ et les deux courbes inférieures, pour $b_2 = b_4 = 1$.

Les points figuratifs des concentrations stationnaires de Y_1 et de Y_3 ne peuvent être que compris dans les zones hachurées séparant ces courbes.

c) La figure 6 montre que la concentration stationnaire des radicaux libres Y_1 *reste mesurable,*

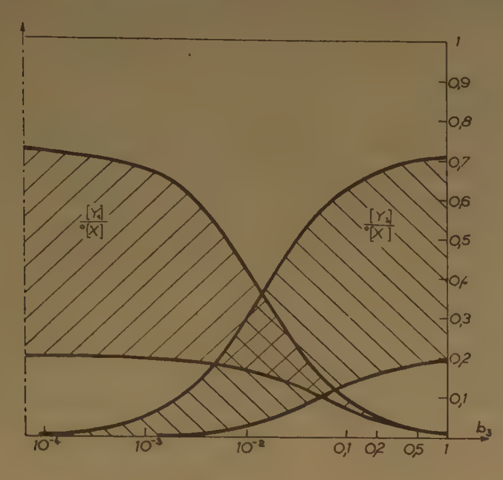


Fig. 6. —

quand leur probabilité de recombinaison à la paroi est très grande ($b_3 \neq 1$). Cette remarque nous permet d'affirmer que l'absence totale de radicaux libres, observée dans certaines décompositions ([35]) est due à une vitesse infiniment faible du processus de formation (b_1 petit), plutôt qu'à une trop grande vitesse des processus de disparition de ces particules.

d) Supposons qu'à l'opposé, on mesure une concentration importante de radicaux libres Y_1 et pas la moindre trace de molécules Y_3; c'est le cas de la décomposition de l'iodure de méthyle : on obtient des radicaux CH_3 mais pas d'éthane. Il serait alors impossible de conclure que ce fait est dû à une très faible vitesse b_3 de recombinaison des radicaux à la paroi, car on pourrait également rendre compte de ce phénomène en supposant b_4 grand, c'est-à-dire en supposant que l'éthane se décompose lui-même rapidement par chocs sur le ruban. Pour trancher cette alternative, on procède à une expérience indépendante où l'on introduit de l'éthane pur dans le réacteur : l'éthane joue alors le rôle de la substance X et le rendement b_4 devient le rendement appelé plus haut b_1; on le mesure ainsi directement, ce qui permet d'assigner une limite supérieure à b_3 ($b_3 \leqslant 6.10^{-4}$ dans ce cas particulier) ([36]).

e) Cette analyse détaillée du mécanisme réactionnel dans le réacteur, conduit de plus à préciser le domaine d'utilisation de notre dispositif expérimental et à montrer que certains problèmes ne peuvent être résolus; tel est celui de la nature de l'hydrogène qui est formé dans la décomposition de nombreuses substances organiques sur tungstène, vers 1 700° K : l'hydrogène quitte-t-il le ruban entièrement sous forme moléculaire? s'échappe-t-il au contraire, en partie, sous forme d'atomes qui se recombineraient ensuite à la paroi?

A ces températures, le rendement b_4 de dissociation de l'hydrogène en atomes est négligeable ([26]). On sait d'autre part que le rendement b_3 de la recombinaison $H + H \rightarrow H_2$ sur la paroi (en cuivre) est voisin de 1. La relation (14) s'écrit alors :

$$[H]/[H^2] \neq 3/100$$

En prenant pour sensibilité spectrométrique de l'atome H, la moitié de celle de la molécule H_2, on obtient pour le rapport des contributions des gaz H et H_2, respectivement aux pics 1 et 2 :

$$\frac{J(1^+, H)}{J(2^+, H_2)} \neq \frac{1,5}{100}$$

Mais d'autre part le spectre relatif de l'hydrogène moléculaire est :

$$\frac{j(1^+, H_2)}{j(2^+, H_2)} = \frac{2,2}{100}$$

Les résultats des mesures, toujours peu précises du fait des très faibles intensités absolues de l'ion H^+, donnent, dans le cas de la décomposition de l'acétaldéhyde ([35]) :

$$\frac{J(1^+, ?)}{J(2^+, ?)} \leqslant \frac{2,5}{100}$$

On voit que ces trois valeurs sont à peine discernables, compte tenu des nombreuses approximations de calcul : il est donc impossible de préciser dans quelle mesure l'hydrogène quitte le ruban à l'état d'atomes ou de molécules.

PRÉCISION DES MESURES LIMITE DE SENSIBILITÉ

Quand on élève progressivement la température du ruban, l'intensité du pic-parent reste d'abord apparemment inchangée ($u = 1$), puis se met à décroître : la précision des mesures d'intensité étant de l'ordre de 1/100, la première mesure de décomposition consiste en $u = 0,99$ à une certaine température T_1 que l'on appellera « limite de décomposition mesurable ». Avec $\nu_m = 2,6$, le rendement de choc correspondant est : $b_1 = 4.10^{-3}$.
A haute température, la puissance dissipée par le ruban atteint plusieurs dizaines de watts et perturbe le fonctionnement de la source ionique. La précision des mesures en est affectée (u n'est pas connu à mieux que 5 % près vers 2 000° K), il est cependant pos-

sible d'apprécier des valeurs de u très voisines de u_∞ (b voisin de 1), de sorte que le domaine d'utilisation du présent dispositif est :

$$4.10^{-3} < b_1 < 1$$

Il n'est pas possible d'évaluer à priori la précision des mesures de concentrations des diverses substances Y formées dans le réacteur; cette précision dépend en effet, dans chaque cas particulier, des sensibilités spectrométriques des substances X et Y au pic m mesuré.

Pour améliorer la limite de détection des radicaux libres, ELTENTON [11] a, le premier, utilisé le fait que les potentiels d'ionisation de radicaux libres sont inférieurs aux potentiels d'apparition de ces mêmes ions dans les spectres de molécules stables. ROBERTSON [23] a évalué l'importance du gain ainsi obtenu dans la recherche de radicaux CH_3 éventuellement formés par décomposition de méthane. Si le mélange gazeux est ionisé par des électrons de 50 ev., on ne peut guère détecter mieux que 1 % de radicaux de méthyle dans le méthane, car les sensibilités spectrométriques au pic 15 de ces deux particules sont du même ordre de grandeur [27]; mais les potentiels d'apparition de l'ion CH_3^+ à partir de ces substances, sont :

$$A(CH_3^+, CH_4) = 14{,}4 \text{ volts}$$
$$I(CH_3) \equiv A(CH_3^+, CH_3) = 9{,}9 \text{ volts}$$

ROBERTSON a calculé qu'en opérant avec des électrons de 13. ev on mesurerait des intensités ioniques égales, avec des concentrations de méthane et de méthyle dans le rapport de 10^4 à 1.

L'utilisation d'électrons faiblement accélérés est donc utile pour *détecter des traces de radicaux libres*, mais cette méthode peut difficilement être rendue quantitative car les sensibilités spectrométriques varient rapidement dans ce domaine et sont, de ce fait, modifiées par les moindres variations des potentiels appliqués et des potentiels de contact.

CONCLUSIONS

L'étude des réactions hétérogènes par analyse continue en dynamique présente le défaut d'être peu sensible : la limite inférieure de détection de notre dispositif constitue la limite supérieure d'utilisation de plusieurs autres montages basés sur des principes différents [9,26]. Mais corollairement, c'est la seule méthode qui permette de mesurer la vitesse des réactions rapides.

On sait qu'il est toujours impossible d'isoler les processus primaires des réactions hétérogènes et de les étudier seuls : la surface réactive est en effet contenue obligatoirement dans une enceinte dont les parois interviennent pour provoquer la recombinaison des radicaux libres formés. Mais en opérant à très basse pression et en faisant appel à la théorie des réacteurs développée par ailleurs [32] on peut calculer des expressions des concentrations stationnaires des diverses substances dans le réacteur, en fonction des vitesses de tous les processus qui ont lieu tant sur les parois que sur la surface réactive. On peut ainsi dissocier l'influence de ces divers facteurs.

Pour analyser les gaz produits dans le réacteur et mesurer leurs concentrations, le meilleur appareil est le spectromètre de masse puisqu'il permet de détecter, et parfois de doser, les radicaux libres presqu'aussi facilement que les molécules stables. En outre, le spectromètre à enregistrement oscillographique rapide, mis au point dans ce laboratoire, procède à ces analyses d'une façon instantanée et continue, ce qui donne la possibilité de suivre des variations rapides des vitesses de réaction dues, par exemple, à des modifications structurales des films adsorbés sur les surfaces catalytiques.

Le présent travail a été effectué sous la direction de M. le Professeur M. LETORT. Nous lui exprimons notre plus vive gratitude pour les conseils qu'il nous a sans cesse prodigués.

Nous adressons nos sincères remerciements à M. le Directeur du Centre National de la Recherche Scientifique, qui a bien voulu mettre à la disposition de M. le Professeur LETORT, le spectromètre de masse utilisé dans ce travail.

BIBLIOGRAPHIE

(1) S. BERKMAN, J. C. MORRELL et G. EGLOFF. — « *Catalysis* » N.Y. 1940.
C. L. THOMAS, G. EGLOFF et J. C. MORRELL. — *Ind. Eng. Chem.*, 1939, **31**, 1090.
M. F. R. MULCAHY. — *Trans. Austral. Inst. Metals.*, 1950, **3**, 67.
(2) E. W. R. STEACIE et H. A. REEVE. — *Trans. Roy. Soc. Can.*, 1932, **26**, 75.
(3) M. NICLAUSE, X. DUVAL et M. LETORT. — *C.R.*, 1950, **231**, 491.
M. NICLAUSE et X. DUVAL. — *J. Chim. Phys.*, 1950, **47**, 850.
(4) P. C. ALLEN et C. N. HINSHELWOOD. — *Proc. Roy. Soc.*, 1928, **A-121**, 141.
(5) I. LANGMUIR. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1915, **37**, 417.
(6) E. W. THIELE. — *Ind. Eng. Chem.*, 1939, **31**, 916.
J. B. ZELDOWITCH. — *Acta Physico. Chim. U.R.S.S.*, 1939, **10**, 583.
(7) A. WHEELER. — « *Advances in Catalysis* ». Vol. III p. 249. (N.Y. 1951).
(8) I. LANGMUIR. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1913, **35**, 105; 1913, **35**, 931; 1915, **37**, 1139; 1919, **41**, 167.
(9) X. DUVAL. — *J. Chim. Phys.*, 1950, **47**, 339. *Ann. de Chim.* 1955 10-903..

(10) F. A. PANETH et W. HOFEDITZ. — *Ber.*, 1929, **62-B**, 1335. E. W. R. STEACIE. — *Atomic and Free Radicals Reactions.* (N.-Y. 1954.)
(11) G. C. ELTENTON. — *J. Chem. Phys.*, 1947, **15**, 455.
(12) F. P. LOSSING et A. W. TICKNER. — *J. Chem. Phys.*, 1952, **20**, 907.
(13) A. J. B. ROBERTSON. — *Mass Spectrometry Conference. The Institute of Petroleum* (Londres, 1953).
(14) HIPPLE et D. P. STEVENSON. — *Phys. Rev.*, 1943, **63**, 121.
(15) A. J. B. ROBERTSON. — *Proc. Roy. Soc.*, 1949, **A-199**, 394.
(16) J. D. WALDRON. — *Trans. Farad. Soc.*, 1954, **50**, 102.
(17) T. TSCHUSIVA. — *J. Chem. Phys.*, 1954, **22**, 1784.
(18) J. B. FARMER, D. G. H. MARSDEN et F. P. LOSSING. — *J. Chem. Phys.*, 1955, **23**, 403.
(19) R. E. HONIG. — *J. Chem. Phys.*, 1954, **22**, 126 et 1610. W. A. CHUPKA et M. G. INGHRAM. — *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 371 et 1313.
(20) G. PHILBERT. — *J. Phys. et Rad.*, 1952, **13**, 50-A.
(21) R. VALENTIN et G. PHILBERT. — *J. Phys. et Rad.*, 1952, **13**, 247.
(22) E. B. WINN et A. O. NIER. — *Rev. Scient. Instrum.* 1949, **20**, 773.
(23) G. P. BARNARD. — « *Modern Mass Spectrometry* », (Londres 1953). A. J. B. ROBERTSON. — « *Mass Spectrometry* » (Londres 1954).
(24) S. DUSHMAN. — « *Scientific Foundations of Vacuum Technique* » (N.-Y. 1949).
(25) R. E. HONIG. — *J. Appl. Phys.*, 1945, **16**, 646. R. C. TAYLOR et W. S. YOUNG. — *Ind. Eng. Chem.*, 1945, **17**, 810. A. O. NIER. — *Anal. Chem.* 1948, **20**, 188.
(26) G. BRYCE. — *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, 1936, **32**, 648.
(27) Mc DOWELL et J. W. WARREN. — *Farad. Soc. Discuss.*, 1951, **10**, 53.
(28) P. LE GOFF. — *J. Chim. Phys.*, 1954, **51**, 312.
(29) P. LE GOFF. — *J. Chim. Phys.*, 1954, **51**, 729.
(30) P. LE GOFF. — *J. Chim. Phys.*, 1953, **50**, 423.
(31) P. LE GOFF. — *Applied Mass Spectrometry Conference* (Discussion). *The Institute of Petroleum.* (Londres 1953).
(32) P. LE GOFF. — *J. Chim. Phys.*, 1956, **53**. 359.
(33) P. LE GOFF. — *J. Chim. Phys.*, 1956, **53**. 380.
(34) P. LE GOFF, et M. LETORT. — *C.R.* 1954, **239**, 970.
(35) P. LE GOFF, et M. LETORT. — « Le rôle de la carburation superficielle dans les réactions de vapeurs organiques à la surface du tunsgtène » (à paraître au *J. Chim. Phys.*).
(36) P. LE GOFF. — « Etude du mécanisme de la production et de la disparition des radicaux libres méthyle, à la surface des métaux » (à paraître au *J. Chim. Phys.*).
(37) P. LE GOFF. — « Décomposition et oxydation de vapeurs organiques à la surface du platine » (à paraître au *J. Chim. Phys.*)

N° 45. — LE PROBLÈME DE L'ACCOMMODATION ÉNERGÉTIQUE DES MOLÉCULES, DANS LES RÉACTIONS HÉTÉROGÈNES DE GAZ SUR LES SOLIDES

par Pierre LE GOFF

[*Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques, Faculté des Sciences, Nancy.*]

(*Manuscrit reçu le* 16.12.55)

SOMMAIRE

Chaque « choc » de molécule gazeuse sur un catalyseur solide, est un processus dynamique d'adsorption-désorption sur la surface, au cours duquel la molécule « s'accommode » partiellement à la température de la surface; l'énergie interne de la particule augmente durant son séjour dans la phase adsorbée. On admet que la molécule réagit quand son énergie interne devient supérieure à un certain seuil, de valeur constante.

Cette hypothèse conduit à définir une valeur *vraie* de l'énergie d'activation, qui peut être très différente de la valeur apparente déterminée par les méthodes expérimentales usuelles.

Quand une molécule subit une série de chocs *consécutifs* sur la surface réactive, il y a cumul de l'énergie interne acquise à chaque choc; ce phénomène peut avoir une influence considérable sur la vitesse apparente de réaction, soit à l'échelle macroscopique suivant la forme géométrique du réacteur utilisé, soit à l'échelle microscopique suivant la rugosité de la surface du catalyseur. On est ainsi conduit à proposer une interprétation à un processus « d'activation » du platine, décrit par divers auteurs, et qui consiste à chauffer le métal en présence d'oxygène.

***

La vitesse d'une réaction chimique hétérogène peut être définie par le rendement de choc réactionnel b; b est encore la probabilité pour *chaque* molécule de réagir au cours de *chaque* choc sur la surface réactive S. Dans le cas général, cette probabilité dépend de la température du solide et du nombre de molécules adsorbées à sa surface; cette dernière grandeur dépend à son tour de la densité de chocs des molécules gazeuses sur la surface, soit en définitive de la pression de gaz dans l'enceinte.

Nous avons montré par ailleurs [19] comment, dans l'étude expérimentale d'une réaction hétérogène, on pouvait séparer l'influence de la température de celle de la pression. C'est ainsi que, dans le cas d'une réaction obéissant à un ordre n par rapport à la pression du gaz réagissant, le rendement de choc b a pour expression :

$$b = g^{n-1} . h(T) \qquad (1)$$

où g est la densité de chocs de molécules sur la surface, et h (T) est la fonction de température, qui prend habituellement la forme exponentielle :

$$h(T) = H \exp \frac{-E}{RT} \qquad (2)$$

E est l'énergie d'activation d'Arrhénius et H une constante que nous appelons « facteur stérique » par analogie avec les usages en cinétique homogène. Divers auteurs [1] se sont préoccupés de rechercher une signification physique à cette relation empirique, mais aucun ne s'est attaché à préciser la notion de température T qui intervient dans cette équation. Or, par exemple dans le cas d'une réaction effectuée sur un filament incandescent placé dans une ampoule, le problème se pose de savoir si T désigne la température du filament ou quelque autre « température moyenne » du gaz en cours de réaction.

ANALYSE DU DÉTAIL D'UN CHOC

Notion de « température interne moléculaire ».

Considérons le sort d'une molécule qui vient heurter la surface réactive S (portée à haute température), y reste un certain temps adsorbée, puis repart dans la phase gazeuse. L'énergie interne (vibration et rotation) de cette molécule croît pendant toute la durée de son adsorption. Nous désignons par U_i l'énergie interne de la molécule à l'instant précis où elle se désorbe et nous énonçons, en adoptant le point de vue de la cinétique « classique », que *la molécule réagit, au lieu de se désorber, si son énergie interne U_i est supérieure ou égale à un certain seuil :* ε

$$U_i \geqslant \varepsilon \qquad (3)$$

ε est une énergie (inconnue), fonction des énergies de dissociation des diverses liaisons des molécules adsorbées, entre elles et avec le solide.

Considérons maintenant un grand nombre N de molécules qui subissent *chacune un seul choc* sur la surface réactive. L'énergie interne *moyenne* de ces molécules, après le choc, est :

$$\bar{U}_i = (\bar{U}_i)_o + a_i[(\bar{U}_i)_S - (\bar{U}_i)_o] \tag{4}$$

où $(\bar{U}_i)_o$ est l'énergie interne moyenne avant le choc et $(\bar{U}_i)_S$ est l'énergie interne qu'auraient les molécules si elles étaient en équilibre énergétique avec la surface réactive; a_i est le coefficient d'accommodation de l'énergie interne.

Pour calculer le nombre N_R de molécules qui ont une énergie interne *vraie* U_i supérieure ou égale au seuil ε (et donc réagissent suivant notre hypothèse), il faut connaître la distribution de l'énergie parmi les N molécules.

On sait que plusieurs théories ont été élaborées pour calculer ce nombre. Rappelons que si l'énergie est distribuée sur un seul degré de liberté, la solution est donnée par la relation de MAXWELL-BOLTZMANN :

$$\frac{N_R}{N} = \exp\frac{-\varepsilon}{\bar{U}_i} \tag{5}$$

Si l'énergie interne est distribuée sur l degrés de liberté, la relation devient :

$$\frac{N_R}{N} = \frac{1}{(l-1)!}\left[\frac{l\varepsilon}{\bar{U}_i}\right]^{l-1} . \exp\frac{-l\varepsilon}{\bar{U}_i} \tag{6}$$

Enfin les théories statistiques modernes conduisent à des relations plus compliquées, mais dans lesquelles le terme principal de la fonction de température peut toujours être mis sous la forme : $\exp(-\varepsilon'/\bar{U}_i)$. On peut donc, en première approximation, assimiler à ce terme exponentiel, celui de la relation empirique d'Arrhénius, en écrivant :

$$h(T_i) = H . \exp\frac{-E}{RT_i} \tag{7}$$

T_i est alors appelée la « *température interne* » des molécules qui se désorbent; c'est en effet la température du gaz à l'équilibre, qui aurait la même énergie interne moyenne que ces molécules.

Si le coefficient d'accommodation a_i est indépendant de la température dans le domaine étudié, la température interne T_i est donnée par une forme simplifiée de la relation (4), soit :

$$T_i = T_o + a_i(T_S - T_o) \tag{8}$$

T_S est la température de la surface réactive et T_o la température interne des molécules incidentes.

Représentations graphiques.

La relation (7) s'écrit encore :

$$\text{Log}\, h = \text{Log}\, H - \frac{E}{RT_i} = \text{Log}\, H - \frac{E/R}{T_o + a_i(T_S - T_o)} \tag{9}$$

et ceci montre que pour mesurer l'énergie d'activation *vraie* E (assimilée au seuil énergétique ε défini plus haut), il convient de représenter graphiquement Log h en fonction de l'inverse de la température interne moléculaire T_i et non pas de la température T_S de la surface.

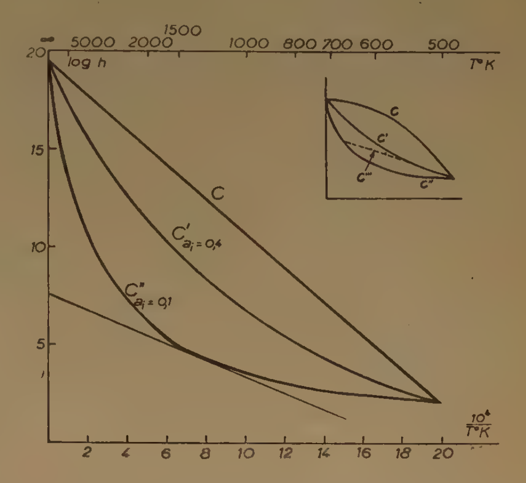


Fig. 1. — Influence du coefficient d'accommodation sur la détermination expérimentale de l'énergie d'activation.

Sur la figure 1 est tracée une « droite d'Arrhénius idéale », « *c* » représentant la fonction Log h *vs* $1/T_i$, avec une énergie d'activation vraie de 40 kcal/mole. Les deux courbes c' et c'' correspondent au contraire à Log h en fonction de $1/T_S$, pour une température des molécules incidentes de 500° K et deux valeurs de a_i respectivement égales à 0,4 et 0,1 (*).

On a l'habitude d'exprimer les résultats expérimentaux en fonction de la température T_S de la surface réactive, seule accessible aux mesures directes, et ces résultats se présentent presque toujours sous formes de droites dans le système de coordonnées (log h *vs* $1/T_S$), contrairement à ce que prévoit la théorie ici proposée. Il est cependant facile d'imaginer plusieurs raisons à cette divergence apparente :

(*) Il existe à ce jour fort peu de déterminations expérimentales de coefficients a_i, du moins en ce qui concerne les chocs de molécules polyatomiques sur des surfaces à haute température. Comme il sera précisé plus loin, les valeurs choisies ici sont dans l'ordre de grandeur de celles qui interviennent dans la décomposition des molécules organiques sur des filaments métalliques incandescents.

1° Les diverses techniques expérimentales ne permettent guère de mesurer, avec précision, des vitesses de réaction que dans un domaine de 1 à 100 ou parfois de 1 à 1000. On conçoit que, dans ces conditions, on ait toujours pu placer les points expérimentaux sur une droite moyenne et mesurer ainsi une énergie d'activation apparente $\mathcal{E}$ et un facteur stérique apparent $\mathcal{H}$. Sur la figure 1 est tracée une telle droite « expérimentale » fictive, tangente à la courbe c'', et qui serait le résultat de « mesures » effectuées avec une précision de $\pm$ 0,3 %, dans le domaine de 1 000 à 1 500°K. On ne peut dans ces conditions distinguer la courbe c'' de sa tangente moyenne et l'on conclurait à une énergie d'activation apparente de 20 kcal/mole (au lieu de E = 40 kcal/mole).

2° On sait que la relation d'Arrhénius (7), ainsi que les relations (5) et (6) ne sont valables que si le seuil d'énergie ε est très grand en comparaison de l'énergie moyenne $\overline{U}_i$, c'est-à-dire pour des températures suffisamment basses. La fonction h(T) doit prendre une forme plus compliquée aux hautes températures et il est de fait que, pour de nombreuses réactions hétérogènes, on a observé que la vitesse croît moins vite avec la température que ne le laisserait prévoir la relation d'Arrhénius [1]. Ce phénomène apparaît nettement sur l'expression (1) du rendement de choc, qui s'écrit encore :

$$b = g^{n-1} . \mathrm{H} . \exp \frac{-\mathrm{E}}{\mathrm{R}\,\mathrm{T}_i} = b^* . \exp \frac{-\mathrm{E}}{\mathrm{R}\,\mathrm{T}_i} \qquad (10)$$

Comme l'a fait remarquer X. Duval [2], le facteur pré-exponentiel b^* a jusqu'ici toujours été trouvé supérieur à un et parfois aussi grand que 10^{10}. Or le rendement de choc b ne peut, de toute évidence, dépasser la valeur de un et il s'ensuit que la courbe représentative de Log b en fonction de $1/\mathrm{T}_i$, qui est confondue avec la droite d'Arrhénius aux basses températures, doit s'incurver vers l'origine pour les températures croissantes, pour atteindre Log 1 = O à 1/T = O. Dans le croquis annexe à la figure 1, est dessinée une courbe c représentant une fonction, h(T) plus proche de la réalité. Dans ces conditions les courbes c' et c'' déduites de la courbe c, sont encore plus voisines de droites.

3° Il est, de plus, probable [3,4] que le coefficient d'accommodation a_i n'est pas constant dans un grand domaine de température, mais décroît légèrement quand la température croît; il s'ensuit que la courbe réelle c''' passe progressivement de la courbe c' à la courbe c'' et tend vers une forme encore plus rectiligne.

En conclusion, on peut comprendre que des points expérimentaux s'alignent sur une droite, avec une bonne précision, mais il est certain que la pente de la droite ainsi obtenue peut conduire à une énergie d'activation apparente $\mathcal{E}$, totalement différente de l'énergie d'activation vraie E.

Relation entre les énergies d'activation vraie et apparente.

Considérons l'expression générale (9) et une relation apparente :

$$\mathrm{Log}\, h = \mathrm{Log}\, \mathcal{H} - \frac{\mathcal{E}}{\mathrm{R}\mathrm{T}_s} \qquad (11)$$

valable dans un petit domaine de température. Il vient :

$$d[\mathrm{Log}\, h] = -\frac{\mathrm{E}}{\mathrm{R}}\, d\left|\frac{1}{\mathrm{T}_i}\right| = -\frac{\mathcal{E}}{\mathrm{R}}\, d\left|\frac{1}{\mathrm{T}_s}\right|$$

d'où :

$$\frac{\mathcal{E}}{\mathrm{E}} = a_i \left(\frac{\mathrm{T}_i}{\mathrm{T}_s}\right)^2 = \frac{(\tau_s + a_i - 1)^2}{a_i \tau_s^2} \qquad (12)$$

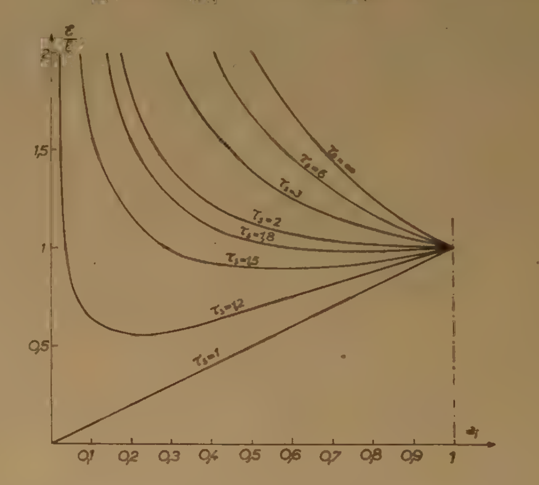


Fig. — 2. — Relation entre les énergies d'activation vraie F et apparente $\mathcal{E}$.

avec $\tau_s = \mathrm{T_S}/\mathrm{T_o}$. La figure 2 présente les variations du rapport $\mathcal{E}$/E, en fonction du coefficient d'accommodation a_i, et pour diverses valeurs du rapport τ_s. L'étude expérimentale d'une vitesse de réaction, en fonction de la température de la surface réactive (le coefficient a_i étant supposé constant) consiste à décrire une droite verticale : pour la réaction précédemment considérée (E = 40 kcal, a_i = 0,1 et $\mathrm{T_o}$ = 500°K) l'énergie d'activation apparente $\mathcal{E}$ passerait ainsi de 4 kcal pour $\mathrm{T_S}$ = 550°K, à 400 kcal pour $\mathrm{T_S}$ infiniment grand; la valeur intermédiaire $\mathcal{E}$ = E = 40 kcal serait obtenue pour $\mathrm{T_S}$ = 2 100 °K. Il n'est évidemment pas question de mesurer expérimentalement des valeurs de l'ordre de 400 ni même de 4 kcal/mole, mais ce calcul montre l'importance du phénomène et la prudence à apporter

dans l'interprétation brutale des résultats expérimentaux.

Remarque : Des relations (9) et (11), on déduit :

$$\text{Log}\,\mathcal{H} = \text{Log}\,\text{H} - \frac{\text{ET}_o\,(1 - a_i)}{\text{RT}_S^2} \qquad (13)$$

Le facteur stérique apparent est toujours inférieur au facteur stérique vrai, et ce phénomène ne peut donc être pris en considération pour rendre compte des valeurs élevées trouvées expérimentalement pour le terme pré-exponentiel b^*.

VITESSE APPARENTE D'UNE RÉACTION ÉTUDIÉE DANS UN RÉACTEUR COURT

Dans les raisonnements précédents, on a supposé que toutes les molécules ne subissaient *chacune qu'un seul choc* sur la surface réactive S. Mais considérons le cas d'un gaz qui s'écoule en régime de Knudsen dans une canalisation. Si l'élément de cette canalisation qui contient la surface réactive, est une ampoule de forme grossièrement sphérique, on dit que le réacteur ainsi constitué est du type « court » [16] : la pression gazeuse stationnaire est quasiment uniforme dans tout le volume du réacteur.

Chaque molécule qui entre dans cette enceinte, heurte plusieurs fois la surface réactive S et la paroi inerte W, avant d'être évacuée; tous ces chocs sur S et sur W sont entremêlés de sorte que les chocs d'une même molécule sur S se répartissent en plusieurs séries de chocs consécutifs, de longueurs c_1, c_2, c_3, ... [voir fig. 3 [19]].

Quand une molécule a subi son $c^{\text{ième}}$ choc consécutif sur la surface S, sa température interne est :

$$(\text{T}_i)_c = \text{T}_o + (a_i)_c\,[\text{T}_S - \text{T}_o] \qquad (14)$$

Nous *définissons*, par cette relation, un coefficient d'accommodation global : $(a_i)_c$, et l'on montre aisément [5] que son expression est :

$$(a_i)_c = 1 - (1 - a_i)^c \qquad (15)$$

Le rendement de choc b_c, relatif à un $c^{\text{ième}}$ choc consécutif est alors une fonction croissante de c, car l'accommodation énergétique d'une molécule se fait de plus en plus complète à mesure que se produisent les chocs successifs. L'expression de b_c est :

$$b_c = b^*\,.\,\exp\frac{-\text{E/R}}{\text{T}_S - (1 - a_i)^c\,.\,(\text{T}_S - \text{T}_o)} \qquad (16)$$

Pour calculer le rendement du réacteur dans ces conditions, il faudrait reprendre un raisonnement déjà développé [19], en y introduisant les valeurs successives du rendement b_c, données par la relation (16). Ce calcul déjà difficile ne serait d'ailleurs pas encore rigoureux, car la température moyenne T_o des molécules incidentes dépend elle-même de l'accommodation sur la paroi W et de la longueur de la série des c' chocs consécutifs sur la surface W, qui précède la série des c chocs consécutifs sur S.

On peut heureusement simplifier ce problème en introduisant deux nouvelles grandeurs moyennes, à savoir :

Longueur moyenne des séries de chocs consécutifs.

Soit N_1 le nombre de molécules qui subissent *au moins un choc* sur la surface S, au cours de leur traversée du réacteur. Considérons, pour chacune de ces N_1 molécules, l'instant où elle vient de subir son premier choc sur S et dénombrons tous les chocs successifs (en l'absence de réaction chimique). Le nombre de molécules qui subissent $(c - 1)$ chocs consécutifs au premier, soit une série de c chocs consécutifs est :

$$\text{N}_c = \text{N}_1\,.\,(\text{P}_{SS})^{c-1}\,.\,(1 - \text{P}_{SS})\ (*) \qquad (17)$$

et la longueur moyenne des séries de chocs consécutifs est :

$$c_m = \frac{1}{\text{N}_1}\sum_{c=1}^{\infty}\text{N}_c\,.\,c$$

soit, après calcul :

$$\boxed{c_m = \frac{1}{1 - \text{P}_{SS}}}\ (**) \qquad (18)$$

Coefficient d'accommodation moyen.

Un raisonnement analogue au précédent conduit à définir une valeur moyenne de $(a_i)_c$, soit :

$$a_{im} = \frac{1}{\text{N}_1}\sum_{c=1}^{\infty}\text{N}_c\,.\,(a_i)_c$$

(*) P_{WS} et P_{SS} désignent respectivement [19] les probabilités moyennes pour une molécule de heurter S en provenant soit d'un point de W soit d'un point de S. Pour simplifier les calculs, il faut souvent confondre ces deux probabilités en une seule P_S, qui ne précise pas la position du point de départ de la molécule. Dans le cas présent, il est par contre possible de conserver la notation P_{SS}, puisque seuls les chocs *consécutifs* sur S sont à considérer.

(**) Cette valeur moyenne s'applique uniquement aux N_1 molécules qui heurtent certainement au moins une fois la surface S. Si l'on veut tenir compte des $(\text{N} - \text{N}_1)$ qui traversent le réacteur sans toucher S, on définit une nouvelle grandeur moyenne, que nous appelons pour la distinguer « nombre moyen de chocs consécutifs », et dont l'expression se déduit immédiatement de celle de c_m, soit :

$$\mathcal{C}_m = \frac{\text{P}_S}{\text{P}_S + \text{P}_q}\,.\,\frac{1}{1 - \text{P}_{SS}} \qquad (19)$$

Le résultat de ce calcul est :

$$a_{im} = \frac{a_i}{1 - P_{SS}(1 - a_i)} \qquad (20)$$

Il est maintenant possible de simplifier le calcul du rendement du réacteur en énonçant que tout se passe comme si toutes les molécules subissaient des sorts identiques à celui d'une molécule « moyenne » qui subirait c_m chocs consécutifs sur la surface S. On peut également dire que tout se passe comme si tous les chocs sur S étaient des chocs *isolés*, au cours desquels le coefficient d'accommodation serait constant et égal à a_{im}. Ces deux points de vue sont à peu près équivalents, mais nous adopterons le second, qui conduit à des calculs plus simples.

La température interne *moyenne* des molécules est alors définie par la relation :

$$T_{im} = T_o + a_{im}(T_S - T_o) \qquad (21)$$

et le rendement de choc *moyen* est :

$$b_m = b^* . \exp \frac{-E}{RT_{im}} \qquad (22)$$

Les considérations développées dans le premier paragraphe s'appliquaient à une expérience idéale dans laquelle chaque molécule ne subirait *qu'un seul choc* sur la surface réactive. Pour transposer ces résultats au cas des réacteurs réels où chaque molécule subit de nombreux chocs sur cette surface, il suffit de remplacer le coefficient vrai a_i par sa valeur moyenne a_{im} : c'est ainsi que les relations (21) et (22) remplaceront respectivement les relations (8) et (10).

1re Application.

MÉTHODE EXPÉRIMENTALE DE DÉTERMINATION SIMULTANÉE DE L'ÉNERGIE D'ACTIVATION ET DU COEFFICIENT D'ACCOMMODATION DE L'ÉNERGIE INTERNE

Dans la classification des réacteurs proposée par ailleurs [16], on a appelé « réacteur de type II », un réacteur court dans lequel la surface réactive S est négligeable en comparaison de la surface inerte W. C'est par exemple le cas d'une ampoule de verre traversée par un courant gazeux et qui contient un filament incandescent.

Dans un tel réacteur, la probabilité P_{SS} est voisine de zéro, c_m est donc à peine supérieur à un, ce qui signifie que presque tous les chocs sur S sont des chocs isolés, séparés par de longues séries de chocs consécutifs sur la paroi inerte W; d'autre part le coefficient d'accommodation moyen a_{im} est peu différent du coefficient vrai a_i; la température interne des molécules qui réagissent est donc :

$$T_i = T_W + a_i(T_S - T_W) \qquad (23)$$

Une expérience effectuée dans ces conditions réalise donc à peu de choses près le cas idéal envisagé dans le premier paragraphe : en mesurant l'influence de T_S sur la vitesse de réaction, on détermine une énergie d'activation apparente $\mathcal{E}$, mais, comme on l'a vu, il est impossible d'en déduire les valeurs respectives des deux inconnues que sont E et a_i.

On dispose heureusement ici d'un autre paramètre, à savoir la température T_W de la paroi. C'est en examinant l'influence de cette grandeur sur $\mathcal{E}$, que l'on pourra résoudre le problème : deux séries de mesures, effectuées à 2 températures T_W, suffiront en principe à déterminer E et a_i. Les détails techniques de cette méthode expérimentale seront exposés dans un mémoire ultérieur. Il convient d'ailleurs de noter que Langmuir [6] et Steacie [7] ont depuis longtemps apprécié l'importance du problème de l'accommodation de l'énergie dans les réactions hétérogènes et que ces auteurs ont examiné l'influence de la température des parois des récipients qu'ils utilisaient.

Les réacteurs de type I sont définis par le fait que la surface réactive S est prépondérante vis-à-vis de la surface inerte W. Supposons d'abord que la réaction soit effectuée dans une enceinte dont *toute* la paroi est réactive : la probabilité P_{SS} est rigoureusement égale à 1, les séries de chocs consécutifs sur S sont infiniment longues et $a_{im} = 1$. La température interne des molécules est égale à la température T_S de la paroi. On mesurerait donc directement, dans cette expérience idéale, l'énergie d'activation vraie E. Mais pratiquement on ne peut utiliser (par exemple comme source de rayons moléculaires) qu'une enceinte dont *presque* toute la paroi est portée à la température désirée. La probabilité P_{SS} prend alors une valeur légèrement inférieure à 1 et il s'ensuit que a_{im} n'est indiscernable de 1, *qu'à la condition que a_i ne soit pas trop petit*. Grâce aux relations (20), (21), et (22), on peut alors calculer une relation entre le coefficient a_i et la probabilité P_{SS}, pour que l'erreur commise dans la détermination de E soit inférieure à une limite fixée à priori. On aboutit ici à un problème formellement analogue à celui qui a été traité en détail par Goldfinger et coll. [8] à propos de la détermination de la chaleur de vaporisation du carbone.

2e Application.

CALCUL DE L'ERREUR INTRODUITE EN NÉGLIGEANT LES CHOCS CONSÉCUTIFS SUR LA SURFACE RÉACTIVE, DANS LA DÉTERMINATION DU RENDEMENT DE CHOC

Un réacteur, qui a été décrit par ailleurs [20] consiste en une enceinte cylindrique contenant un ruban métallique en forme de U, évacuée à un débit

de 4,7 l/s, sous une pression stationnaire de l'ordre de 10^{-5} mm Hg. On a déjà calculé, pour ce réacteur : $P_{SS} = 0{,}038$. La longueur moyenne des séries de chocs consécutifs, donnée par la relation (18) est alors : $c_m = 1{,}04$, ce qui signifie que 96 % des chocs sur la surface réactive sont des chocs isolés. Nous avons fait et ferons [17,18,21] l'approximation que *tous* les chocs sur S sont des chocs isolés; cette approximation a d'ailleurs été admise implicitement par d'autres auteurs utilisant des montagnes analogues [2,9,10]. Mais on doit étudier la validité de cette hypothèse et se demander dans quelle mesure les quelques chocs doubles et même triples, qui se produisent entre les deux branches du filament, peuvent avoir une influence sur la vitesse globale apparente de réaction.

Pour évaluer l'accroissement de vitesse apparente de réaction dû à ces chocs multiples, il suffit de comparer les expressions du rendement de choc moyen b_m donnée par la relation (22) et du rendement de choc b_1 qu'on observerait si tous les chocs sur S étaient des chocs isolés, soit :

$$\text{Log}\,\frac{b_m}{b_1} = \frac{E}{R}\left[\frac{1}{T_{i_1}} - \frac{1}{T_{im}}\right] \qquad (24)$$

La température T_{i_1} est donnée par la relation (23) et la température T_{im} est :

$$T_{im} = T_W + \frac{a_i}{1 - P_{SS}(1 - a_i)}(T_S - T_W) \quad (25)$$

Pour préciser l'ordre de grandeur du phénomène, nous avons procédé à quelques applications numériques correspondant à des réactions et des réacteurs usuels.

Pour la probabilité P_{SS}, nous avons pris les valeurs : 0,038 (valeur calculée précédemment et correspondant à notre réacteur) et 0,10 (valeur correspondant probablement aux réacteurs comportant des filaments boudinés en plusieurs spires voisines) [9]. Avec $T_W = 300°K$ et $T_S = 1\,300°K$, pour deux réactions d'énergies d'activation respectivement 40 et 80 kcal/mole, nous avons calculé le rapport b_m/b_1 en fonction du coefficient d'accommodation a_i. Cette fonction présente un maximum pour $a_i \neq 0{,}2$. et la valeur de ce maximum est donnée dans le tableau I, pour deux valeurs de P_{SS} et de E.

TABLEAU I

	E = 40 kcal/m	E = 80 kcal/m
$P_{SS} = 0{,}038$	$b_m/b_1 = 1{,}8$	$b_m/b_1 = 3,$
$P_{SS} = 0{,}10$	$b_m/b_1 = 4,$	$b_m/b_1 = 14,$

Il apparaît donc que les chocs multiples sur la surface réactive, en dépit de leur rareté relative, n'ont pas une influence toujours négligeable : ils provoquent un accroissement du rendement de choc apparent moyen, dans un rapport qui peut atteindre au maximum 2 à 3 dans notre réacteur, et même être de l'ordre de 10 dans un réacteur où chaque molécule qui quitte la surface réactive, a en moyenne une chance sur 10 de heurter à nouveau cette surface.

3e Application.

INFLUENCE DE LA RUGOSITÉ DE LA SURFACE D'UN CATALYSEUR, SUR LA VITESSE APPARENTE DE RÉACTION

Nous avons jusqu'à présent, supposé implicitement que la surface réactive était parfaitement lisse, même jusqu'à l'échelle moléculaire. Mais il semble raisonnable de considérer plus généralement la surface d'un ruban métallique comme un enchevêtrement de microcristaux, tel que le représente le croquis 3-*a* : le solide est supposé rugueux mais non poreux. Si S désigne encore l'aire géométrique externe du ruban, A désigne son aire totale vraie et le facteur de rugosité $\mathcal{R}$ est le rapport : $\mathcal{R} = A/S$.

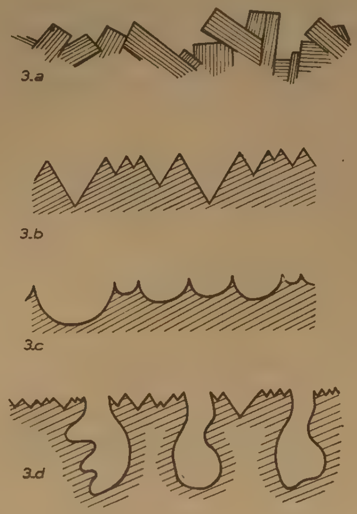


Fig. 3. — Représentations d'états de rugosité d'une surface.

Chaque anfractuosité peut alors être considérée comme un « microréacteur » dont les orifices d'introduction et de sortie de gaz sont confondus : il appartient au type I_b de la classification des réacteurs [16] si l'on suppose par simplification que toute la surface du métal est *uniformément réactive*.

Dans chacun de ces microréacteurs, la section efficace de pompage q se confond avec l'élément dS d'aire géométrique externe. P_{AA} est la probabilité moyenne qu' a une molécule, qui quitte la surface vraie dA d'une anfractuosité, de frapper à nouveau cette surface.

Raisonnons d'abord sur un arrangement régulier de cristaux tels que les anfractuosités sont des fentes dont la section est par exemple équilatérale (croquis 3-*b*) ou semicirculaire (croquis 3-*c*). Le facteur de rugosité est égal à 2 dans un cas, à $\pi/2$ dans l'autre, mais on peut vérifier que P_{AA} est rigoureusement égal à 0,5 dans ces deux cas. Il est raisonnable d'admettre cette même valeur moyenne $P_{AA} = 0{,}5$, pour l'enchevêtrement désordonné de cristaux représenté par le croquis 3-*a*.

On désignera encore par b le rendement de choc sur la surface géométrique S; b est donc le rendement d'un microréacteur et l'on désignera par β le rendement de choc vrai sur la surface A. L'expression de b en fonction de β a été calculée dans un mémoire précédent (relation 12 [19]); elle s'écrit ici :

$$b = \frac{2\beta}{1+\beta} \qquad (26)$$

Comme nous l'avons déjà souligné, cette relation n'est valable que si le rendement β est le même pour tous les chocs de molécules sur la surface A. Or, si le coefficient d'accommodation de l'énergie interne est inférieur à 1, le rendement de choc β n'est pas constant : il croît au cours des chocs successifs d'une molécule sur les parois d'une anfractuosité. On retrouve donc ici exactement le même problème que celui qui vient d'être traité dans le cas des macroréacteurs (*).

Par analogie avec les rendements de choc vrai et géométrique, il convient de définir un coefficient d'accommodation vrai α_i, relatif aux chocs sur la surface vraie A, et un coefficient géométrique a_i correspondant aux « chocs » sur la surface géométrique S. Ces deux coefficients sont liés par la relation (20), soit :

$$a_i \equiv \alpha_{im} = \frac{2\,\alpha_i}{1+\alpha_i} \qquad (27)$$

Supposons que la molécule qui entre dans une anfractuosité de la surface réactive, vienne de subir de nombreux chocs sur la paroi W du macroréacteur et s'y soit accommodée. La température interne moyenne des molécules dans les anfractuosités, est alors :

$$T_{im} = T_W + \frac{2\,\alpha_i}{1+\alpha_i}(T_S - T_W) \qquad (28)$$

le rendement de choc vrai moyen est :

$$\beta_m = \beta^* . \exp \frac{-E}{RT_{im}}$$

et finalement le rendement de choc géométrique moyen :

$$b_m = \frac{2\,\beta_m}{1+\beta_m}$$

Pour évaluer l'influence de la rugosité de la surface sur la vitesse apparente de réaction, il est intéressant de comparer le rendement b_m au rendement β_1 que l'on observerait si la surface était parfaitement lisse et si tous les chocs sur cette surface étaient des chocs isolés. En se bornant à considérer les réactions suffisamment lentes pour que le rendement β_m soit petit devant 1, il vient :

$$\text{Log}\,\frac{b_m}{2\,\beta_1} = \frac{E}{R}\left[\frac{1}{T_{i1}} - \frac{1}{T_{im}}\right] \qquad (29)$$

où T_{im} est donné par la relation (28) et T_{i1} est :

$$T_{i1} = T_W + \alpha_i . (T_S - T_W)$$

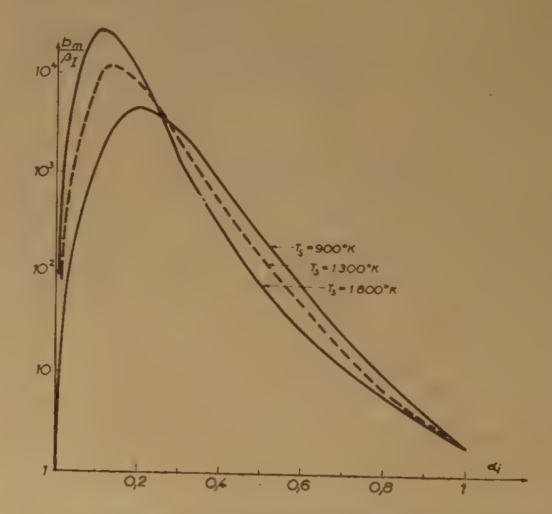


Fig. 4. — Augmentation de la vitesse apparente d'une réaction sur une surface rugueuse en fonction du coefficient d'accommodation de l'énergie interne ($E = 40$ kcal/mole, $\mathcal{R} \neq 2$, $T_W = 300°$ K).

Les courbes de la figure 4 ont été calculées pour une température de paroi de 300°K et une réaction dont l'énergie d'activation est $E = 40$ kcal/mole. Elles montrent que la vitesse apparente d'une réac-

(*) Le nombre de chocs ν_m que subit chaque molécule sur la surface dA, [voir relation (13) [19]] est ici :

$$\nu_m = P_{AA}/(1 - P_q). \quad P_q = 2.$$

De même, la longueur moyenne c_m d'unesérie de chocs consécutifs sur la surface dA, donnée par la relation (18), est : $c_m = 1/(1 - P_A) = 2$. Il était intuitif que l'on devait vérifier ici l'identité : $c_m \equiv \nu_m$.

tion peut devenir 10 000 fois plus grande quand la surface du catalyseur passe de l'état spéculaire parfait à un état à peine bosselé ($\mathcal{R} \neq 2$). Mais on peut encore vérifier que cette vitesse apparente continue à croître dans d'énormes proportions quand la rugosité se développe au-delà de l'état représenté par les croquis 3-*a*, 3-*b* ou 3-*c*. Le croquis 3-*d* montre une surface initialement bosselée ($\mathcal{R} \neq 2$) et dans laquelle se sont développées des failles plus profondes; les orifices de ces pores occupent 25 % de l'aire géométrique externe et l'aire de la paroi de chaque pore est égale à 20 fois l'aire de son orifice. Le facteur de rugosité d'une telle surface est de 6,5 et un calcul en tous points analogue au précédent montre qu'avec les mêmes valeurs des paramètres, le rendement de choc géométrique moyen est augmenté dans un rapport de 10^8 du fait de la présence des failles.

En résumé, *pour une réaction étudiée à basse pression sur un filament porté à plus de 1 000 °K et placé dans une ampoule dont les parois sont à 300°K si le coefficient d'accommodation de l'énergie interne est 0,1 et l'énergie d'activation 40 kcal/mole, la vitesse apparente de réaction devient environ 10^4 fois plus grande quand le facteur de rugosité du filament passe de 1 à 2, et 10^8 fois plus grande encore quand ce facteur passe de 2 à 6,5.*

On peut donc penser que ce rôle, jusqu'ici méconnu, de faibles variations de la rugosité de surfaces métalliques, pourrait rendre compte de certains résultats expérimentaux, et c'est ce qui va être montré sur un exemple emprunté à la littérature (*).

INTERPRÉTATION DU PROCESSUS D'« ACTIVATION » DU PLATINE PAR CHAUFFAGE DANS L'OXYGÈNE

Kubokawa (12), Robertson (9) et Waldron (13) rapportent que, dans la décomposition sur platine, du méthane, du *n*-butane et du mercure-diméthyle, la vitesse de réaction est augmentée dans un rapport qui peut atteindre 2 à 3 puissances de dix, à la suite d'une « activation » du platine qui consiste à le chauffer en présence d'oxygène. Nous examinerons plus particulièrement les résultats très détaillés publiés par Kubokawa.

Cet auteur a étudié la décomposition du méthane, sous environ 10 mm Hg, sur un filament de platine porté à 1 473°K. Sur du platine « neuf » le rendement, de choc (recalculé à partir des résultats de l'auteur) est de l'ordre de 5.10^{-8}, mais à la suite d'un chauffage de 2 h à 1 473°K dans de l'oxygène sous 10 cm Hg, le rendement de choc précédent devient quelques dizaines de fois plus grand. Kubokawa constate de plus que l'activité de son filament diminue rapidement au cours de la réaction : au bout de dix minutes, la vitesse de réaction est redevenue dix fois plus faible; mais un nouveau traitement à l'oxygène, identique au premier, lui redonne son activité. En dépit d'un épuisement progressif de l'activité du platine, l'auteur a pu répéter 11 fois ce cycle d'activations et de contaminations. Dans la réaction sur filament « activé », il y a uniquement formation d'hydrogène et de carbone (qui se dépose sur le filament); sur filament « contaminé » il apparaît également de l'éthane et de l'éthylène.

On peut évidemment émettre l'hypothèse que le traitement à l'oxygène a créé à la surface du filament des *plages à grande activité catalytique* (oxydes de platine?) qui seraient ultérieurement empoisonnées par les dépôts de carbone, mais les chiffres donnés dans le tableau I de l'article permettent de calculer la quantité de carbone qu'il est nécessaire de déposer sur le filament pour l'empoisonner : on trouve environ 2.10^{-5} moles de carbone, ce qui correspondrait à un dépôt de *plusieurs milliers de couches monoatomiques*, supposé *réparti uniformément* sur une aire égale à l'aire géométrique du filament. Ce fait est déjà difficile à concilier avec l'idée d'un recouvrement de plages actives; mais les microphotographies de filaments, publiées par Kubokawa, sont révélatrices : le platine « neuf » apparaît relativement lisse, tandis que, après le premier traitement à l'oxygène, on distingue des cristaux séparés par des failles nettement dessinées. On observe ensuite que le carbone formé dans la décomposition du méthane se dépose principalement dans ces failles; de plus, les chauffages ultérieurs en présence d'oxygène, font disparaître le carbone accumulé dans les failles et continuent à morceler davantage la mosaïque des cristallites de platine.

Ces faits prouvent indubitablement que les failles sont le siège principal de la réaction de décomposition et l'ensemble des résultats de Kubokawa paraît pouvoir être interprété par le simple jeu des variations de rugosité dues au débouchage et au remplissage des failles par du carbone. En effet :

a) *La rugosité* des filaments utilisés semble être de l'ordre de celles qui ont été choisies dans le calcul théorique précédent : le platine « neuf » serait représenté par le croquis 3-*a* et le platine « actif » par le croquis 3-*d*.

b) *L'énergie d'activation* apparente mesurée par Kubokava est de 30 kcal/mole, sur platine actif. Mais on a vu plus haut que l'énergie d'activation *vraie* pouvait différer sensiblement de cette valeur.

(*) Très récemment, R. Gomer et L. Mayer (11) ont fait appel à de telles variations de rugosité de filaments de carbone, pour interpréter leurs résultats sur la décomposition d'hydrocarbures simples.

Belchetz et Rideal ([14]) ont d'ailleurs mesuré 59 kcal/mole pour cette même réaction de décomposition du méthane sur filament de platine (ces auteurs ne mentionnent toutefois aucune « activation » du platine à l'oxygène). Il est donc seulement permis d'énoncer que l'énergie d'activation vraie de cette réaction est de l'ordre de quelques dizaines, si ce n'est d'une centaine de kilocalories par mole.

c) *Le coefficient d'accommodation* de l'énergie interne n'a pas été mesuré, du moins pour le méthane et dans les conditions de température utilisées par Kubokawa. Par contre Niclause et Duval ([3]) ont mesuré cette grandeur pour l'acétaldéhyde sur platine « non-activé », entre 1 000 et 1 300°K : a_i est, dans ce cas, compris entre 0,1 et 0,4 et il diminue quand la température augmente. Ce résultat, ainsi que de nombreux autres ([4,15]), conduisent à penser que tel doit être également l'ordre de grandeur de a_i dans le cas du méthane sur platine.

En résumé les trois grandeurs $\mathcal{R}$, E et a_i ont très probablement, dans le cas des décompositions de vapeurs organiques sur platine, des valeurs qui sont bien de l'ordre de grandeur de celles qui ont été choisies pour calculer la réaction fictive du paragraphe précédent : *le rapport* b_m/β_1, *donné par la relation* (29) *doit être très grand et sans doute de l'ordre de* 10^5 *à* 10^{10}, ce qui suffit largement à rendre compte des phénomènes observés. On peut même se demander pourquoi Kubokawa n'a pas mesuré une augmentation plus importante de l'activité catalytique, mais ce fait est sans doute dû à la haute pression de gaz utilisée (10 mm Hg) : les molécules qui viennent heurter le filament ne sont pas à la température de l'enceinte, elles sont partiellement préchauffées au cours des chocs intermoléculaires dans la zone gazeuse chaude avoisinant le filament ([6]).

CONCLUSION

La théorie développée ici suppose essentiellement que la température moyenne du gaz qui vient au contact du catalyseur est différente de la température de ce solide. Elle n'intervient donc pas dans le cas où le gaz est préchauffé, c'est-à-dire par exemple dans les expériences où quelques grains très poreux d'une substance catalytique sont placés dans un long four cylindrique traversé par un lent courant gazeux. Par contre dans tous les autres cas, et spécialement dans les expériences effectuées avec des gaz à basse pression au contact de filaments métalliques, le problème de l'accommodation énergétique des molécules joue un rôle fondamental et l'on doit attacher une grande importance à des paramètres en apparence secondaires, comme une variation même faible de la rugosité du filament, la disposition géométrique que l'on donne à ce fil ou la température de l'ampoule qui le contient.

La présente étude a été effectuée sous la direction de M. le Professeur Letort. Nous lui exprimons nos sincères remerciements pour l'intérêt qu'il n'a cessé d'y porter.

BIBLIOGRAPHIE

(1) K. J. Laidler. — « *Chemical Kinetics* » 1950.
(2) X. Duval. — *J. Chim. Phys.*, 1950, **47**, 339, et *Ann. de Chim.*, 1955, **10**, 903.
(3) X. Duval et M. Niclause. — *J. Chim. Phys.*, 1952, **49**, 51.
(4) K. Schaefer. — *Fortschr. chem. Forsch.*, 1949, **1**, 61.
(5) L. B. Loeb. — « *The Kinetic Theory of Gases.* » 1934.
(6) I. Langmuir. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1915, **37**, 417 et 1139.
(7) E. W. R. Steacie et H. A. Reeve. — *Trans. Roy. Soc. Can.*, 1932, **26**, 75.
(8) T. Doehaerd, P. Goldfinger et F. Waelbroeck. — *J. Chem. Phys.*, 1952, **20**, 757, et *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 1953, **62**, 498.
P. Goldfinger et F. Waelbroeck. — *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 1953, **62**, 545.
F. Waelbroeck. — *J. Chem. Phys.*, 1952, **20**, 758.
(9) A. J. B. Robertson. — *Proc. Roy. Soc.*, 1949 ; **A-199**, 394.
(10) G. M. Schwab et E. Pietsch. — *Z. Phys. Chem.*, 1926, **121**, 189.
(11) R. Gomer et L. Mayer. — *J. Chem. Phys.*, 1955, **23**, 1370.
(12) M. Kubokawa. — *Rev. Phys. Chem. Jap.*, 1937, **11**, 82.
(13) J. D. Waldron. — *Trans. Farad Soc.*, 1954, **50**, 102.
(14) L. Belchetz. — *Trans. Farad. Soc.*, 1934, **30**, 170.
L. Belchetz et E. K. Rideal. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1935, **57**, 1168 et 2466.
(15) F. R. Whaley. — *J. Chem. Phys.*, 1933, **1**, 186.
P. M. Doty. — *J. Chem. Phys.*, 1944, **12**, 399.
16) P. Le Goff. — *J. Chim. Phys.*, 1954, **51**, 312.
(17) P. Le Goff. — *C.R.*, 1954, **239**, 970.
(18) P. Le Goff. — *J. Chim. Phys.*, 1953, **50**, 423.
(19) P. Le Goff. — *J. Chim. Phys.*, 1956, **53**, 359.
(20) P. Le Goff. — *J. Chim. Phys.*, 1956, **53**, 369.
(21) P. Le Goff et M. Letort — (à paraître au *J. Chim. Phys.*)

N° 46. — DE L'ACTIVITÉ DES IONS

par Mlle SIMONE TRAUTMANN et LÉON AMBARD

[*Travail de la Faculté de Médecine de Strasbourg.*]

(*Manuscrit reçu le* 8.10.55)

SOMMAIRE

Parmi les facteurs susceptibles de modifier le coefficient d'activité des ions, il en est un, qui, semble-t-il, n'a guère retenu l'attention : c'est la variation de l'hydratation des ions. Dans ce qui va suivre, nous nous proposons de montrer l'importance que peut présenter ce facteur de l'activité ionique, lorsqu'on l'étudie au cours de l'hydrolyse du saccharose par un acide dans des conditions expérimentales variées.

***

Alors que l'on pensait autrefois que l'activité d'un ion demeurait constante, du moins à la même température, l'on admet actuellement, depuis les travaux de P. DEBYE et E. HUCKEL que l'activité d'un ion peut varier du point de vue quantitatif. L'un des intérêts majeurs de cette conception a été de mettre en accord la théorie cinétique de certaines réactions chimiques avec des faits expérimentaux qui semblaient la contredire. Faisons, par exemple, deux séries d'hydrolyses de saccharose par de l'acide chlorhydrique, où la variable sera d'abord la concentration du saccharose et ensuite la concentration de l'acide. Nous constaterons que la vitesse de l'hydrolyse est proportionnelle à la concentration du saccharose, ce qui est conforme à la théorie cinétique, mais qu'elle croît plus vite que proportionnellement à la concentration des ions H^+ ce qui est en désaccord avec la théorie.

Si l'on veut voir jusqu'où vont cet accord et ce désaccord, il faut avoir sous les yeux quelques documents. Nous allons en citer quelques uns. Ils concerneront tous l'hydrolyse du saccharose par l'acide chlorhydrique.

Première série expérimentale. — La variable est la concentration du saccharose (expériences personnelles). Le tableau numérique ci-dessous en donne le résumé.

Saccharose en grammes dans 100 cm de solution	Concentrations du saccharose en valeurs relatives	Vitesses de l'Hydrolyse en valeurs relatives
1,82	1	1
18,20	11,14	11,6
36,40	25,60	25,7
49,60	39,40	42,7

Notons que dans ce tableau numérique la concentration du saccharose a été calculé en « fraction molaire » qui est le rapport entre le nombre des molécules dissoutes et la somme du nombre des molécules dissoutes et du nombre des molécules solvantes. On voit que dans un très large champ expérimental, la vitesse de l'hydrolyse est proportionnelle à la concentration du saccharose.

Deuxième série expérimentale. — La variable est la concentration des ions H^+. Nous citerons ici une expérience de NERNST. L'auteur fait deux hydrolyses de saccharose dans des milieux dont les concentrations en HCl sont respectivement 0,1 et 0,5 Norm. La vitesse de l'hydrolyse s'élève de 1 à 6,07 alors que la théorie exigerait qu'elle ne s'élève que de 1 à 5 environ.

Troisième série expérimentale. — Ici, les concentrations de HCl et de saccharose sont toutes deux faites constantes, mais aux milieux hydrolysants l'on ajoute un sel neutre, ClNa par exemple, en proportions différentes.

a) *Expériences de Spohr et d'Arrhénius* 1888, 1889. Dans le tableau ci-dessous les concentrations de ClNa dans les milieux hydrolysants sont indiqués en Normalité.

Concentration de ClNa	0	0,25	1,00
Vitesse de l'Hydrolyse	100	109	140

b) *Expériences personnelles.* — C'est la reprise des expériences de SPOHR et d'ARRHÉNIUS mais dans un champ expérimental plus étendu.

Conc. de ClNa	0	0,227	0,455	0,909	1,818	3,636
Vit. de l'Hydrolyse	100	109,5	120	143	215	448

Dans ces dernières séries expérimentales les vitesses d'hydrolyse observées sont en contradiction flagrante avec la théorie. En effet dans toutes ces expériences, la concentration du saccharose aussi bien que celle du saccharose sont identiques; néanmoins la vitesse de l'hydrolyse varie beaucoup: elle augmente d'autant plus que le milieu contient davantage de sel neutre. Une certaine correction il est vrai, doit être apportée dans cette appréciation un peu trop simple des résultats observés. En effet, par leur présence même dans le milieu hydrolysant, les sels neutres y constituent un espace non solvant, d'où résulte nécessairement une certaine accélération de l'hydrolyse. Nous allons la calculer dans l'une de nos expériences.

Considérons celle où le milieu contient du ClNa à la concentration de 3,636 Norm. Le poids de ce sel contenu dans 100 cm du milieu est de 21,3 g. Vue sa densité le volume qu'il y occupe est d'environ 10 cm; d'où il résulte que la concentration des ions H et du saccharose dans l'eau du milieu salin est supérieure d'environ 11 % à ce qu'elle serait dans un milieu exempt de sel. Un calcul très simple, mais qu'il est inutile de reproduire ici, montrerait finalement que l'accélération de l'hydrolyse due à l'espace non-solvant constitué par le sel est de 11 %: c'est peu, en regard de l'accroissement de la vitesse de l'hydrolyse effectivement constatée, laquelle, comme nous l'avons dit, est de 348 %.

On pourrait, il est vrai, songer encore à un autre facteur susceptible d'accélérer l'hydrolyse dans un milieu contenant des sels neutres, s'il se trouvait que l'eau d'hydratation des ions fût moins solvante que l'eau ordinaire. S'il en était ainsi, il faudrait ajouter à l'effet déterminé par l'espace non-solvant constitué par le sel neutre, celui déterminé par une moindre solvance de l'eau d'hydratation des ions. Nous avons voulu voir dans quelle mesure il y aurait à tenir compte de ce facteur éventuel de l'accélération de l'hydrolyse. A cette fin nous avons dissous du saccharose à saturation, d'une part dans un volume d'eau pure et d'autre part dans un volume d'eau additionné de ClNa à saturation. Les quantités de saccharose que nous avons pu dissoudre dans ces deux eaux ont été très sensiblement les mêmes: très voisines de celles qu'indiquent les effets peuvent être négligés vue l'importance du phénomène qu'il s'agit d'expliquer.

Il résulte donc de l'analyse que nous venons de faire de notre expérience, que l'accélération de l'hydrolyse que l'on y observe est due pour une faible part à l'effet d'un espace non-solvant et pour la plus grande part à une autre cause. Nous allons montrer par quelles étapes successives nous sommes arrivés, d'abord à cette conviction que l'une des causes essentielles de l'accélération de l'hydrolyse par les sels neutres était un accroissement de l'activité des ions H^+, et ensuite à cette conception que l'ion H^+ est d'autant plus actif qu'il est davantage déshydraté.

Nous venons de constater que si l'on fait une hydrolyse de saccharose par un acide en présence de sels neutres, l'accélération de l'hydrolyse observée dépasse de beaucoup celle qui est prévisible à partir de l'espace non-solvant constitué par le sel neutre. Nous allons voir maintenant que si nous faisons une hydrolyse du saccharose par HCl en présence de glycérine, qui est un non-électrolyte, nous observerons encore une accélération de l'hydrolyse (*), mais que, contrairement à ce qui a lieu dans un milieu salin, l'accélération de l'hydrolyse observée s'explique presque entièrement par l'espace occupé par la glycérine dans le milieu, en supposant que cet espace est, ou rigoureusement, ou presque non-solvant pour l'acide et la saccharose; c'est ce que montre le tableau numérique ci-dessous qui résume quelques unes de nos expériences. Notons que la concentration de l'acide est 0,0909 Norm; que celle du saccharose était de 1,82 g dans 100 cm de solution; et que celles de la glycérine que nous exprimons en volume et non pas en poids étaient respectivement de 5,41 - 10,87 - 21,64 - 32,45 et 43,50 cm dans 100 cm de solution glycérinée. Les expériences étaient faites à la température de 14°. Dans notre tableau la vitesse de l'hydrolyse en milieu exempt de glycérine est faite égale à 100, et celles observées en milieux glycérinés sont chiffrées par rapport à cette valeur de référence. Sous la rubrique: Vitesse de l'hydrolyse calculée, nous indiquons la vitesse que l'on devait prévoir en supposant que la glycérine constituait un espace rigoureusement non-solvant dans le milieu glycériné.

Vol. de la glycérine dans 100 cm³ du milieu hydrolysant	0	5,41	10,82	21,64	32,64	43,20
A. Vitesse de l'hydrolyse calculée	100	105,6	112,0	127,5	148,0	176,0
B. Vitesse de l'hydrolyse observée	100	106,5	114,0	127,0	142,0	155,0
Différence entre A et B en %		+ 0,8	+ 1,8	+ 0,4	— 4,5	— 12

tables de solubilité pour le saccharose à saturation. Par conséquent à supposer que l'eau d'hydration des ions soit un peu moins solvante que l'eau « ordinaire », cette moindre solvance est si faible que ses

On voit par ces résultats que l'accroissement de la vitesse de l'hydrolyse dans les milieux glycérinés

(*) Victor HENRI l'avait signalée en 1900 (voir la Bibliographie) mais toutefois sans tenter d'en donner une explication.

est ou égale ou légèrement inférieure à celle que permet de prévoir l'espace non-solvant constitué par la glycérine.

En résumé, l'adjonction au milieu hydrolysant d'un non-électrolyte détermine une accélération de l'hydrolyse entièrement explicable par l'effet de la création d'un espace non-solvant, tandis que l'adjonction au milieu hydrolysant d'un sel neutre, détermine de plus un effet à distance exercé par les ions de ce sel.

De ces deux constatations si différentes et si caractéristiques, il est intéressant de rapprocher les deux faits suivants : les ions des électrolytes en solution aqueuse, attirent vers eux à toute distance, l'eau qui les entoure, tandis que les molécules des non-électrolytes n'ont pas cette propriété. Le premier fait est classique, mais les physico-chimistes sont discrets sur le second : c'est pourquoi nous avons tenu à bien nous en assurer nous-mêmes. Nous y sommes parvenus par diverses techniques. Nous n'indiquerons ici que celle qui est basée sur l'ultrafiltration, parce qu'elle donne les résultats qui d'emblée sont décisifs.

Filtrons, dans les conditions que nous avons précisées dans ce même journal en 1952 (voir la Bibliographie) une solution de ClNa dont la concentration est 1,73 Millimoléculaire (100 mg de ClNa par litre de solution); la porportion de sel retenu au-dessus du filtre est de 30 %. Lorsque nous avons ultra-filtré des solutions de plus en plus concentrées de ce même sel, la proportion de sel retenu au-dessus du filtre a été d'autant moindre que la solution saline était plus concentrée. Le tableau ci-dessous relate ces données.

Concentration de ClNa en milligr. par litre de la solution mise à filtrer	50	100	200	5.000
Proportion du sel retenu au-dessus du filtre en %	43,5	30	18	1,5

Voici l'explication des faits que nous venons de constater. On sait que les ions des électrolytes en solution aqueuse se déshydratent mutuellement et que cette déshydratation est d'autant plus grande que la concentration des ions est plus élevée. Or, si nous admettons que l'un des facteurs qui régit la filtrabilité des ions est le volume de leur eau d'hydratation, qu'un ion filtre d'autant plus facilement qu'il est davantage déshydraté, il s'en suit que plus la solution mise à filtrer est concentrée et plus la proportion du sel qui franchira le filtre sera grande, ou si l'on préfère plus la proportion de sel retenue au-dessus du filtre sera faible : c'est ce qui vérifie l'expérience.

La technique de l'ultrafiltration qui nous a permis de mettre en évidence l'attraction que les ions des électrolytes en solution aqueuse exercent sur l'eau qui les environne, va nous permettre encore de montrer que les molécules des non-électrolytes n'exercent sur l'eau où elles baignent qu'une attraction qui est vraiment inappréciable par rapport à celle qu'exercent les ions. A cette fin, nous allons d'abord nous constituer un document de référence : nous noterons dans quelle mesure s'accroît la filtrabilité de l'ion Cl d'une solution ClNa 1,73 Millimoléculaire, lorsqu'à cette solution nous ajouterons de l'iodure de sodium à la concentration 1,73 Millimoléculaire. Nous constaterons que la filtrabilité de Cl s'accroît de 12 %. Ceci étant noté, ultrafiltrons maintenant une solution de ClNa 1,73 Millimoléculaire, additionnée soit d'urée, soit de glucose à la même concentration. Nous n'observerons alors aucune modification de la filtrabilité de Cl, et comme les dosages du chlore peuvent être exacts à $\pm$ 0,5 %, on voit la portée de ces résultats. Elle nous permet d'affirmer, que l'attraction exercée par les molécules des nonélectrolytes vis-à-vis de l'eau où elles baignent, est véritablement négligeables par rapport à celle qu'exercent les ions.

Ces constatations expliquent immédiatement en quoi l'accélération de l'hydrolyse du saccharose par un acide en présence de non-électrolytes diffère de celle que l'on réalise en présence de sels neutres. Dans le premier cas l'accélération s'explique entièrement par l'effet d'un espace non solvant, tandis que dans le second cas, intervient encore, un effet à distance exercé par les ions des sels neutres vis-à-vis des ions de l'acide ou, si l'on préfère, plus simplement encore, vis-à-vis de l'ion H^+, qui est l'agent actif de l'hydrolyse. Comme cet effet à distance est une déshydratation, nous avons ici la clef du phénomène que constitue la variation de l'activité des ions H^+.

L'ion H^+, ainsi que tous les ions, étant d'autant plus mobile qu'il est davantage déshydraté, on conçoit que plus l'ion H^+ est déshydraté et plus la fréquence de ses rencontres avec les molécules de saccharose s'accroîtra et que par suite la vitesse de l'hydrolyse augmentera. Le concept de l'activité des ions H^+ étant ainsi posé, il ne s'agit plus que de vérifier, s'il se concilie correctement avec les divers résultats expérimentaux.

L'expérience de NERNST en donne une première vérification. Les concentrations de l'acide variant dans le rapport de 1 à 5, l'auteur constate que la vitesse de l'hydrolyse s'élève de 1 à 6,07, donc nettement plus que la concentration de l'acide. D'après notre conception ce résultat était obligatoire, puisque lorsque la concentration de l'acide augmente, la mobilité des ions constitutifs de l'acide s'accroît.

Les expériences de SPOHR et d'ARRHÉNIUS, que pour notre part nous avons repris dans un champ expérimental plus étendu, constituent encore une vérification très convaincante de notre conception. Dans ces expériences tous les milieux contiennent

les mêmes quantités d'acide et de saccharose; ils ne diffèrent que par la présence de sels neutres en concentrations diverses. On note que la vitesse de l'hydrolyse est d'autant plus grande que le milieu contient davantage de sel neutre. Or ceci, on le conçoit, peut être encore considéré comme une conséquence inéluctable de la déshydratation des ions H^+ qui s'accroît d'autant plus que le mileu est plus riche en sels neutres.

Enfin voici une dernière série expérimentale, qui, à notre avis, vérifie notre conception avec le maximum de précision. C'est une série d'hydrolyses de saccharose par un acide, où tous les milieux contiennent HCl à la concentration 0,0909 Norm, du saccharose à la concentration de 1,82 g dans 100 cm de solution et enfin un sel neutre à la concentration de 3,50 Norm. Mais le sel neutre est tour à tour ClLi ClNa et ClK. Dans le tableau ci-dessous les vitesses de l'hydrolyse en milieux salins sont chiffrées par rapport à celle observée en milieu exempt de sel neutre, que nous avons faite égale à 100. Les expériences ont été faites à la température de 14°.

Sel présent dans le milieu	0	ClK	ClNa	ClLi
Vitesse de l'hydrolyse	100	332	385	483

L'expérience nous montre que les vitesses d'hydrolyse croissent dans l'ordre suivant ClK — ClNa—ClLi. Or l'on sait que l'énergie avec laquelle les cations de ces divers sels attirent vers eux l'eau qui les entoure croît aussi dans le même ordre : c'est ce dont témoignent les volumes de leur eau d'hydratation. Par conséquent, si nous plaçons les ions H^+ tour à tour en présence des cations K^+, puis en présence des cations Na^+ et enfin en présence des cations Li^+, chacun de ces cations étant associé au même anion Cl^-, la déshydration des ions H^+ doit croître dans l'ordre où nous venons de placer les cations, et par suite les vitesses de l'hydrolyse doivent elles aussi augmenter dans ce même ordre. L'expérience montre qu'il en est ainsi. Nous pouvons donc considérer les résulats de cette expérience comme une vérification très précise de notre conception de l'activité des ions H^+, qui peut se résumer ainsi : un ion est d'autant plus actif qu'il est plus mobile, et d'autant plus mobile qu'il est davantage déshydraté; de sorte que l'activité d'un ion varie avec le degré de son hydratation.

Indications d'ordre technique.

Nous avons pratiqué nos dosages de sucre réducteur par la méthode de FEHLING, laquelle nous a paru plus avantageuse, pour nos recherches que la méthode polarimétrique.

Nous avons constaté que le sucre interverti ne réduit la liqueur de FEHLING que très lentement, lorsque le milieu où l'on fait le dosage contient beaucoup de sel. C'est pourquoi avant de faire le dosage l'avons-nous toujours dilué, de manière que sa concentration en sel neutre n'excédat pas 0,15 Norm.

Cette pratique nous a contraint à pousser l'hydrolyse plus loin que l'on ne le fait d'habitude, sans quoi nous n'aurions pas eu assez de sucre réducteur dans le milieu dilué, pour en faire un dosage exact. Finalement cette nécessité de pousser l'hydrolyse plus loin que d'habitude nous a amenés à établir les vitesses de l'hydrolyse par une technique, qui, quoique rigoureusement correcte est inhabituelle. Nous faisions durer les diverses hydrolyses dont nous avions à évaluer les vitesses, pendant des temps tels qu'au bout de ces temps les quantités de sucre interverti fussent à ± 5 ou 6 % près les mêmes. A partir de ces données expérimentales nous faisons des extrapolations et comme celles-ci n'étaient que de faible amplitude, la vitesse de l'hydrolyse se trouvait déterminée ainsi d'une manière précise.

BIBLIOGRAPHIE

P. DEBYE et E. HUCKEL. — *Physik. Zeit.*, 1923, **24**, 185-334.
J. SPOHR. *Zeitschr. für Physik. Chemie*, 1888, II, 194-218.
Sw. ARRHENIUS. — *Ibidem*, 1889 IV p. 226-249.
Victor HENRI. — *Journ. de Physiologie et de Pathologie générale*, 1900, II, 933-940.
M. E. DARMOIS. — *Solvatation des ions.* GAUTHIER-VILLARS, 1946.
S. TRAUTMANN. — *Ultrafiltration de Solutions ne contenant que des cristalloïdes et de solutions contenant des cristalloïdes et des colloïdes. La Biologie Médicale* **1948**, T. XXXVII, n° 11-12.
S. TRAUTMANN et L. AMBARD. — *Ultrafiltration et Electrostriction. Journ. de Chimie physique* Tome 49, n° 4, Avril 1952.
S. TRAURMANN. — *De l'hydrolyse du Saccharose par un acide en milieu glycériné. C.R. de la Soc. de Biol.* T. CXLIX, 1955, p. 180.
G. JOURNET et J. VADON. — *Acquisitions récentes concernant l'hydratation des ions. Bull. de la Soc. chimique de France*, 1955, p. 593-607.
W. BLADERGROEN. — *Physikalische Chemie in Medizin und Biologie.* 2e édition, page 192, 1949, Wepf-Bâle.

N° 47. — L'INTERACTION DE CONFIGURATION COMME MÉTHODE DE CALCUL DES ORBITALES MOLÉCULAIRES DU CHAMP SELF-CONSISTENT

I. — États à couches complètes. Cas des hydrocarbures conjugués alternants pairs.

par Roland LEFEBVRE

[*Centre de chimie Théorique de France, 155, rue de Sèvres, Paris* 15e.]

et Carl M. MOSER

[*Pavillon Pasteur de l'Institut du Radium, 11, rue Pierre-Curie, Paris* 5e.]

(Manuscrit reçu le 16.12.55*)*

SOMMAIRE

On formule dans cet article une méthode de perturbation qui permet, partant d'orbitales moléculaires approximativement self-consistentes pour une configuration à couches complètes, d'améliorer ces orbitales. Après transformation des nouvelles orbitales, le procédé peut être répété et la self-consistence finalement obtenue. Les corrections calculées à chaque itération peuvent aussi être obtenues en diagonalisant une matrice d'interaction de configuration. L'état fondamental des hydrocarbures conjugués alternants pairs dans l'approximation LCAO-MO est étudié de ce point de vue : de nombreuses simplifications résultent de l'introduction de certaines restrictions dans le calcul des intégrales moléculaires.

INTRODUCTION

Des méthodes de calcul praticables des meilleures orbitales moléculaires ont surtout été développées pour les configurations à couches complètes [1]. Les états excités sont alors décrits en utilisant les orbitales dites virtuelles, mais la validité de ce procédé a été contestée [2]. En ce qui concerne les systèmes à un nombre impair d'électrons, certains essais utilisent soit des fonctions d'onde ne satisfaisant pas à certaines exigences fondamentales, soit des orbitales solutions d'équations légèrement différentes de celles auxquelles doivent satisfaire les orbitales self-consistentes. On se propose, ici, de formuler une méthode de calcul des orbitales self-consistentes pour une configuration à couches complètes qui pourra, par la suite, être étendue à certains cas plus complexes (*).

(*) Voir R. Lefebvre, C.R. *Acad. Sci.*, 1955, **240**, 1094, pour un exposé sommaire de la méthode développée ici et H. Brion, R. Lefebvre et C. Moser, *J. Chem. Phys.*, 1955, **23**, 1972, pour un résumé de quelques applications.

I. — Équation du champ self-consistent et théorie des perturbations.

Rappelons les principaux résultats de la théorie du champ self-consistent appliquée à une configuration à couches complètes [1].

Soit, avec les notations usuelles, la fonction :

$$^1\psi_0 = |\Phi_1\overline{\Phi}_1\Phi_2\overline{\Phi}_2 \cdots\cdots \Phi_n\overline{\Phi}_n| \qquad (1)$$

représentant l'état fondamental d'un système de $2n$ électrons, et construite sur des orbitales orthonormées. On se restreint ici au cas d'orbitales réelles. L'énergie est donnée par :

$$E = \int {}^1\psi_0 H {}^1\psi_0 d\tau = 2\sum_i \varepsilon^c_{ii} + \sum_{i,j}(2\zeta^{ii}_{jj} - \zeta^{ij}_{ij})$$

$$= 2\sum_i \varepsilon^c_{ii} + \sum_{i,j}(2\,J_{ij} - K_{ij}) \qquad (2)$$

avec pour H (Hamiltonien total), la forme :

$$H = \sum_i H^c_i + 1/2 \sum_{i\neq j}(e^2/r_{ij}) \qquad (3)$$

H^c représente l'effet sur les orbitales considérées d'un système de noyaux fixes et d'une répartition électronique supposée connue. Les intégrales mono et biélectroniques sont définies par :

$$\varepsilon^c_{ij} = \int \Phi_i H^c \Phi_j \, d\tau$$

$$\zeta^{mn}_{pq} = \int \Phi_m(1)\,\Phi_n(1)\,(e^2/r_{12})\,\Phi_p(2)\,\Phi_q(2)\,d\tau_{12} \qquad (4)$$

et

$$J_{ij} = \zeta^{ii}_{jj}, \quad K_{ij} = \zeta^{ij}_{ij}$$

Les orbitales self-consistentes sont déterminées par l'équation :

$$\left\{ H^c + \sum_j (2\,J_j - K_j) \right\} \Phi_i^{SCF} = \sum_j \varepsilon_{ji}\, \Phi_j^{SCF} \quad (5)$$

avec pour J_j et K_j, opérateurs de COULOMB et d'échange, la signification habituelle. Supposons que les n orbitales Φ_i^{SCF} (en bref Φ_i^S) soient les n premiers termes d'une suite complète

$$\Phi_1^S, \Phi_2^S, \ldots\ldots \Phi_i^S \ldots\ldots \Phi_n^S, \Phi_{n+1}^S \ldots\ldots \Phi_m^S \ldots\ldots$$

Une variation infinitésimale des orbitales doublement occupées, compatible avec l'orthogonalité, est de la forme :

$$\Phi_i^S \to \Phi_i^S + \sum_{k \neq i} C_{ik}\, \Phi_k^S \quad \text{avec} \quad C_{ik} = - C_{ki}$$

Le déterminant ${}^1\psi_{0,S}$ se transforme en :

$${}^1\psi_{0,S} + \sqrt{2} \sum_{i=1}^{n} \sum_{k=n+1}^{\infty} C_{ik}\, {}^1\psi_{1,S}^{i,k}$$

+ termes d'ordre supérieur en C_{ik}. ${}^1\psi_{1,S}^{i,k}$ est la fonction singulet résultant de la monoexcitation $i \to k$. La variation du premier ordre sur l'énergie est donc :

$$\Delta^1 E_0 = 2\sqrt{2} \sum_{i=1}^{n} \sum_{k=n+1}^{\infty} C_{ik} \int {}^1\psi_{0,S}\, H\, {}^1\psi_{1,S}^{i,k}\, d\tau$$

$$= 4 \sum_{i=1}^{n} \sum_{k=n+1}^{\infty} C_{ik}\, \varepsilon_{ik}^S \quad (6)$$

avec:

$$\varepsilon_{ik}^S = \int \Phi_i^S\, H^{SCF}\, \Phi_k^S\, d\tau \quad (7)$$

Les orbitales satisfaisant à (5), ces quantités sont toutes nulles. Les éléments de matrice de H entre ${}^1\psi_0$ et toutes les fonctions monoexcitées sont nuls lorsque ces fonctions sont construites sur les orbitales SCF, ce qui constitue l'application au cas particulier de ${}^1\psi_0$ d'un théorème général dû à BRILLOUIN ([3]) et concernant les fonctions d'onde construites sur un seul déterminant. La réciproque est également vraie puisqu'une itération de l'équation SCF à partir d'orbitales telles que les ε_{ik} soient tous nuls ($1 \leqslant i \leqslant n, n+1 \leqslant k \ldots$) ne pourra conduire qu'à une transformation unitaire sur les orbitales occupées.

Plaçons-nous au contraire, dans le cas d'orbitales légèrement différentes des Φ_i^S. L'application de la méthode d'interaction de configuration à l'ensemble des fonctions ${}^1\psi_0 \ldots {}^1\psi_1^{i,k} \ldots$ conduira à une fonction :

$$\lambda_0\, {}^1\psi_0 + \sum_{i,k} \lambda_{ik}\, {}^1\psi_1^{i,k}$$

et les corrections qu'apportent les fonctions ${}^1\psi_1^{i,k}$ à la fonction ${}^1\psi_0$ sont en un sens une mesure des corrections à apporter aux orbitales pour obtenir les orbitales SCF. On se propose de montrer comment une telle relation peut être établie.

On considérera désormais le cas où l'on construit les orbitales Φ_i^S sur une base orthonormée finie $\chi_1, \chi_2 \ldots \chi_n, \chi_{n+1}, \ldots \chi_m$. Cela n'exclut pas le cas LCAO-MO avec des orbitales atomiques non orthogonales, puisqu'on peut, au préalable, former des combinaisons linéaires orthogonales. Supposons connue une suite d'orbitales $\Phi_1, \ldots \Phi_i, \ldots \Phi_n$, complétée par $(m - n)$ orbitales $\Phi_{n+1}, \ldots \Phi_m$ de façon à former une suite équivalente à la suite χ_l et assez proche des orbitales SCF pour que l'on puisse écrire :

$$\Phi_i^S = \Phi_i + \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^{m} C_{ik}\, \Phi_k \, (C_{ik} = - C_{ki}) \quad (8)$$

Si l'on applique la théorie des pertubations à l'équation :

$$\left\{ H^c + \sum_j (2\,J_j - K_j) \right\} \Phi_i^S = \varepsilon_i^S\, \Phi_i^S \quad (9)$$

les opérateurs étant construits sur les orbitales Φ_i, les C_{ik} sont donnés par la formule bien connue :

$$C_{ik'} = - \frac{\varepsilon_{ik}}{\varepsilon_{kk} - \varepsilon_{ii}} \quad (10)$$

Cependant, dans un problème de champ self-consistent, il convient d'introduire également l'effet sur les opérateurs du remplacement des orbitales Φ_i par les développements (8). La relation (10) dans le cas $1 \leqslant i \leqslant n$, $n + 1 \leqslant k \leqslant m$ peut s'obtenir en gardant les termes du premier ordre dans l'équation :

$$\int \left(\Phi_i + \sum_p C_{ip} \Phi_p \right) \left\{ H^c + \sum_j (2\,J_j - K_j) \right\} \left(\Phi_k + \sum_q C_{kq}\, \Phi_q \right) d\tau = 0 \quad (11)$$

qui exprime l'annulation des éléments de matrice pris entre orbitales occupées et inoccupées. Nous généraliserons en écrivant cette même relation lorsque les opérateurs sont construits sur les nouvelles orbitales, soit :

$$\int \left(\Phi_i + \sum_p C_{ip}\, \Phi_p \right) \left\{ H^c + \sum_j (2\,J_j^S - K_j^S) \right\} \left(\Phi_k + \sum_q C_{kq}\, \Phi_q \right) d\tau = 0 \quad (12)$$

Ce sont là les conditions suffisantes pour obtenir des

orbitales SCF. En gardant tout ce qui est du premier ordre et en utilisant les deux formules :

$$\int \Phi_i (J_j^s - J_j) \Phi_k d\tau = 2 \sum_{l \neq j} C_{jl} \zeta_{jl}^{ik} + \cdots\cdots \quad (13)$$

$$\int \Phi_i (K_j^s - K_j) \Phi_k d\tau = \sum_{l \neq j} C_{jl} (\zeta_{kl}^{ij} + \zeta_{kj}^{il}) + \cdots\cdots \quad (14)$$

on arrive à un système de $n\ (m - n)$ équations linéaires non homogènes :

$$\varepsilon_{ik}^S = 0 = \varepsilon_{ik} + C_{ik} (\varepsilon_k - \varepsilon_i) + \sum_{\substack{j,l \\ j \neq l}} C_{jl} (4 \zeta_{jl}^{ik} - \zeta_{kl}^{ij} - \zeta_{kj}^{il})$$
$$+ \sum_p C_{ip} \varepsilon_{pk} + \sum_q C_{kq} \varepsilon_{iq}\ (1 \leqslant j,q \leqslant n, n+1 \leqslant l,p \leqslant m) \quad (15)$$

Les quantités du type $C_{ir} \varepsilon_{rk}$ $(1 \leqslant r \leqslant n, n+1 \leqslant k \leqslant m)$ ont été éliminées puisque les équations (15) montrent en particulier que ε_{rk} est de l'ordre de C_{rk}. Ces équations ne contiennent, en fait, que les coefficients C_{jl} $(1 \leqslant j \leqslant n,\ n+1 \leqslant l \leqslant m)$ à cause de l'identité :

$$C_{jl} (4 \zeta_{jl}^{ik} - \zeta_{kl}^{ij} - \zeta_{kj}^{il}) + C_{lj} (4 \zeta_{lj}^{ik} - \zeta_{kj}^{il} - \zeta_{kl}^{ij}) = 0 \quad (16)$$

Cela correspond au fait que seule une modification d'une orbitale occupée par une orbitale inoccupée entraîne une variation du premier ordre de l'énergie totale. Les autres coefficients étant laissés indéterminés, nous les prendrons égaux à zéro. Les coefficients C_{jl} $(1 \leqslant j \leqslant n,\ n+1 \leqslant l \leqslant m)$ sont au nombre de $n\ (m - n)$, les équations (15) les déterminent. On reconnait dans ces équations la partie qui conduit à la relation (10) lorsqu'on néglige la variation de l'opérateur SCF.

Ces équations sont susceptibles d'une autre écriture, à cause de la relation :

$$\int {}^1\psi_{0,S}\, H\, {}^1\psi_{1,S}^{i,k}\, d\tau = \sqrt{2}\, \varepsilon_{ik}^S \quad (17)$$

Si l'on développe les deux fonctions ${}^1\psi_{0,S}$, et ${}^1\psi_{1,S}^{i,k}$ en séries de configurations construites sur les orbirales Φ_i, et si l'on exprime que l'élément de matrice $\int {}^1\psi_{0,S}\, H^1\, \psi_{1,S}^{i,k}\, d\tau$ est nul en conservant seulement les termes du premier ordre en C_{jl}, on doit nécessairement retomber sur les équations (15). On a les développements :

$${}^1\psi_{0,S} = {}^1\psi_0 + \sqrt{2} \sum_{j,l} C_{jl}\, {}^1\psi_1^{j,l} + \cdots\cdots \quad (18)$$

$${}^1\psi_{1,S}^{i,k} = {}^1\psi_1^{i,k} - \sqrt{2}\, C_{ik}\, {}^1\psi_0 + \sum_{r,s} \mu_{rs}\, {}^1\psi_2^{(ik,rs)} + \cdots\cdots \quad (19)$$

Les fonctions ${}^1\psi_2^{(ik,rs)}$ représentent des configurations diexcitées dont les formes précises ne sont pas utiles pour la suite; les υ_{rs} sont liés linéairement aux C_{jl}. La condition $\varepsilon_{ik}^S = 0$ peut donc s'écrire également :

$$0 = \sqrt{2}\, \varepsilon_{ik} + \sqrt{2}\, C_{ik} ({}^1E_1^{i,k} - {}^1E_0) + \sqrt{2} \sum_{\substack{j \neq i \\ \text{et } k \neq l}} C_{jl} \int {}^1\psi_1^{i,k}\, H\, {}^1\psi_1^{j,l}\, d\tau + \sum_{r,s} \mu_{rs} \int {}^1\psi_0\, H\, {}^1\psi_2^{(ik,rs)}\, d\tau \quad (20)$$

II. — L'interaction de configuration comme méthode de résolution des équations de perturbation.

Appliquons maintenant ce même ordre d'approximation à l'interaction entre la fonction ${}^1\psi_0$ et les fonctions ${}^1\psi_1^{i,k}$. La solution cherchée est de la forme :

$${}^1\overline{\psi}_{0,S} = {}^1\psi_0 + \sum_{j,l} \lambda_{jl}\, {}^1\psi_1^{j,l}$$

que nous écrirons en définissant des coefficients $\overline{C}_{jl}$ égaux à $\lambda_{ij}/\sqrt{2}$:

$${}^1\overline{\psi}_{0,S} = {}^1\psi_0 + \sqrt{2} \sum_{j,l} \overline{C}_{jl}\, {}^1\psi_1^{j,l} \quad (21)$$

Pour préserver l'orthogonalité, il convient d'effectuer simultanément les transformations :

$${}^1\overline{\psi_1^{i,k}} = {}^1\psi_1^{i,k} - \sqrt{2}\, \overline{C}_{ik}\, {}^1\psi_0$$

Les $\overline{C}_{pq}$ sont déterminés par l'annulation des éléments de matrice de H entre (21) et les $n\ (m - n)$ autres fonctions :

$$0 = \sqrt{2}\, \varepsilon_{ik} + \sqrt{2}\, \overline{C}_{ik} ({}^1E_1^{i,k} - {}^1E_0) + \sqrt{2} \sum_{\substack{j \neq i \\ \text{et } l \neq k}} \overline{C}_{jl} \int {}^1\psi_1^{i,k}\, H\, {}^1\psi_1^{j,l}\, d\tau \quad (22)$$

C'est là l'équation obtenue en annulant ε_{ik}^S, à l'exception des termes $\int {}^1\psi_0\, H^1\psi_2^{(ik,rs)}\, d\tau$. Dans un calcul d'orbitales self-consistentes, il n'y a pas d'incohérence à supposer ces termes petits; c'est ce qui justifie l'approximation de la fonction d'onde du système d'électrons pour une fonction du type ${}^1\psi_0$. On peut donc écrire :

$$\lambda_{jl}/\sqrt{2} = \overline{C}_{jl} \simeq C_{jl} \quad \text{et} \quad \overline{\psi_{0,S}} \simeq \psi_{0,S} \quad (23)$$

En conséquence, on peut minimiser approximativement l'énergie associée à la fonction ${}^1\psi_{0,S}$ construite sur les orbitales (2), en minimisant l'énergie associée au développement obtenu en gardant seulement les

termes du premier ordre. Il reste à voir comment cela peut s'étendre au cas où l'interaction de configuration conduit à une fonction :

$$\lambda_0 \, {}^1\psi_0 + \sqrt{2} \sum_{j,l} \overline{C_{jl}} \, {}^1\psi_1^{j,l}$$

avec λ_0 assez différent de l'unité, c'est-à-dire le cas où les orbitales de départ sont moins proches des orbitales SCF. Dans ce cas, écrivons les orbitales corrigées sous la forme :

orbitales occupées

$$\Phi_i^S = N_i \left(\Phi_i + \sum_{p \; inoc} \frac{C_{ip}}{C_{ii}} \Phi_p \right) \qquad (24)$$

orbitales inoccupées

$$\Phi_k^S = N_k \left(\Phi_k - \sum_{q \; oc.} \frac{C_{qk}}{C_{qq}} \Phi_q \right) \qquad (25)$$

N_i et N_k assurent la normalisation des orbitales. (En fait

$$N_i = C_{ii}, \, si, \, C_{ii}^2 + \sum_{p \; inoc.} C_{ip}^2 = 1).$$

En écrivant les n $(m - n)$ conditions :

$$\int {}^1\psi_{0,S} \, H \, {}^1\psi_1^{i,k} \, d\tau = 0 \qquad (26)$$

les facteurs N_i ... N_k s'éliminent et on retrouve les équations (20) avec cette différence que (C_{jl}/C_{jj}) remplace partout C_{jl}. On suppose que ${}^1E_0$ est encore une approximation plausible de l'énergie de la fonction la plus basse dans le calcul d'interaction de configuration. On obtient ainsi les équations (22) avec $\overline{C_{jl}}/\lambda_0$ au lieu de C_{jl}. De sorte que les corrections se calculent maintenant par la formule :

$$C_{jl}/C_{jj} \simeq \overline{C_{jl}}/\lambda_0 \qquad (27)$$

III. — Calcul des orbitales du champ self-consistent.

a) L'application de ce procédé permet de calculer des orbitales Φ_i^S qui, en général, ne coïncident pas à l'approximation désirée avec les orbitales SCF. Il convient de se livrer à de nouvelles itérations; mais au préalable il faut transformer les orbitales obtenues en un système rigoureusement orthonormé, ce qui peut se faire par le procédé de Schmidt ou celui de Löwdin [4] : ces corrections sont de l'ordre des défauts d'orthogonalité, donc du second ordre. De plus, elles ne mélangent pas orbitales occupées et orbitales inoccupées qui sont déjà rigoureusement orthogonales. Les itérations successives réduisent l'interaction entre ${}^1\psi_0$ et les ${}^1\psi_1{}^{i,k}$ et on s'arrête lorsque cette interaction devient négligeable à l'approximation considérée.

b) Diverses particularités de la méthode sont à noter :

1) Cas d'une molécule possédant un groupe de symétrie.

On prend des orbitales approchées appartenant aux diverses représentations irréductibles du groupe. Seules les fonctions ${}^1\psi_1{}^{i,k}$ appartenant à la représentation complètement symétrique peuvent interagir avec ${}^1\psi_0$. Cela n'est possible que lorsque Φ_i et Φ_k sont du même type de symétrie, de sorte que Φ_k peut modifier Φ_i. Les nouvelles orbitales appartiennent encore aux diverses représentations du groupe. (On exclut ici les cas des représentations irréductibles dégénérées.)

2) Effets de transformations orthogonales sur les orbitales.

Si on effectue avant une itération des transformations orthogonales respectivement sur les orbitales occupées et inoccupées, on peut montrer qu'on obtient des orbitales qui sont liées à celles qu'on aurait obtenues à partir des orbitales initiales par la transformation orthogonale effectuée sur les orbitales initiales. En particulier : une transformation orthogonale effectuée sur les orbitales inoccupées n'a aucun effet sur les orbitales calculées.

3) Calcul des orbitales moléculaires au sens de Lennard-Jones.

Les orbitales finales ne seront pas, en général, celles qui conviennent à la description des états excités et ionisés, c'est-à-dire celles qui diagonalisent la matrice ε_{ij} $(1 \leqslant i, j \leqslant n)$[5]. Mais une fois connue une suite d'orbitales SCF, la diagonalisation de ε_{ij} est un problème linéaire.

IV. — Rapport avec une théorie développée par Pariser.

Pariser [6] a étudié les états d'un système d'électrons en envisageant l'interaction de configuration entre la fonction fondamentale et toutes celles résultant de monoexcitations, lorsque ces fonctions sont construites sur des orbitales proches des orbitales SCF de l'état fondamental. On doit noter deux différences importantes entre ce traitement et celui proposé ici :

a) L'interaction de configuration est envisagée ici comme un moyen de calculer des orbitales qui seront le point de départ d'une nouvelle itération, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'interaction entre l'état fondamental et les états monoexcités.

b) On considère que seul l'état fondamental est alors décrit. Il sera montré ultérieurement comment on

peut étudier un niveau excité en utilisant une méthode analogue à celle présentée ici.

En ce qui concerne le niveau fondamental, on peut s'attendre à ce que la description qu'en donne PARISER soit très proche de celle obtenue en calculant les orbitales self-consistentes ainsi que le montre le rapport existant entre les deux fonctions ${}^{1}\psi_{0,s}$ et ${}^{1}\psi_{0,s}$.

V. — Application au cas LCAO-MO en approximation semi-empirique.

Dans ce cas, la base est constituée par m orbitales atomiques. La base $\chi_1, \ldots \chi_m$ sera constituée par m combinaisons linéaires orthogonales de ces orbitales. Tout ce qui a été exposé précédemment se transpose sans modifications. Nous considérerons plus particulièrement l'approximation semi-empirique de la méthode LCAO-MO due à PARISER et PARR (7) et son application aux hydrocarbures conjugués alternants pairs.

Rappelons les hypothèses développées pour l'étude des hydrocarbures non saturés et composés voisins par PARISER et PARR (7) et par POPLE (8).

1. On suppose que les orbitales atomiques sont orthogonales. Elles peuvent donc constituer la base $\chi_1 \ldots \chi_m$.

2. Les intégrales moléculaires sont calculées en ne retenant que les termes coulombiens.

3. Les quantités $\int \chi_k \mathrm{H}^{\mathrm{SCF}} \chi_k d\tau$ sont supposées égales et les quantités $\int \chi_k \mathrm{H}^{\mathrm{C}} \chi_l d\tau$ sont conservées pour $k = l$ et k et l voisins.

de Φ_i et pour les autres ceux de $-\Phi_i$. La démonstration de POPLE repose essentiellement sur la self-consistence de cette circonstance qui se retrouve après chaque itération de l'équation du champ self-consistent.

Dans le cas présent, partant d'orbitales possédant cette propriété (par exemple celles de HÜCKEL), on retrouve la diagonalisation partielle de l'équation séculaire de l'interaction de configuration qui est à la base de la théorie de PARISER (6) et qui résulte des hypothèses dont la liste a été donnée ci-dessus. Seule nous intéresse ici l'équation correspondant à l'interaction entre les fonctions que PARISER appelle ${}^{1}\Omega^{-}_{i,k}$, et qui de plus appartiennent à la représentation totalement symétrique. La fonction la plus basse est de la forme (on suppose ici $\lambda_0 \simeq 1$) :

$$ {}^{1}\psi_0 + \sum_{i,k} \lambda_{ik} \, {}^{1}\Omega^{-}_{i,k} $$

avec

$$ {}^{1}\Omega^{-}_{i,k} = (1/\sqrt{2}) \, ({}^{1}\psi_{1}^{ik'} - {}^{1}\psi_{1}^{ki'}) \qquad (28) $$

On en tire :

$$ \mathrm{C}_{ik'} = \lambda_{ik'}/2 \quad \mathrm{C}_{ki'} = -\mathrm{C}_{ik'} \quad \mathrm{C}_{ii'} = \mathrm{C}_{kk'} = 0 $$

En conséquence :

1. L'orbitale Φ_i ne reçoit pas de correction de l'orbitale image Φ'_i.

2. L'orbitale Φ_i est corrigée par Φ'_k comme $-\Phi_k$ l'est par Φ'_i. On peut alors écrire la matrice liant les orbitales améliorées Φ^{S}_i aux orbitales Φ_i en la complétant par les conditions d'orthogonalité ($\mathrm{C}_{ij} = -\mathrm{C}_{ji}$).

On obtient une matrice de la forme :

$$
\begin{array}{c}
\\ \Phi^{\mathrm{S}}_i \\ \Phi^{\mathrm{S}}_j \\ \Phi^{\mathrm{S}}_k \\ \Phi^{\mathrm{S}}_l \\ \vdots \\ \Phi^{\mathrm{S}}_{i'} \\ \Phi^{\mathrm{S}}_{j'} \\ \Phi^{\mathrm{S}}_{k'} \\ \Phi^{\mathrm{S}}_{l'}
\end{array}
\begin{array}{cccccccccccc}
 & \Phi_i & \Phi_j & \Phi_k & \Phi_l & \cdots & \Phi_{l'} & \Phi_{j'} & \Phi_{k'} & \Phi_{l'} & \cdots \\
\cdots & 1 & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & \mathrm{C}_{ij'} & \mathrm{C}_{ik'} & \mathrm{C}_{il'} & \cdots \\
\cdots & 0 & 1 & 0 & 0 & \cdots & -\mathrm{C}_{ij'} & 0 & \mathrm{C}_{jk'} & \mathrm{C}_{jl'} & \cdots \\
\cdots & 0 & 0 & 1 & 0 & \cdots & -\mathrm{C}_{ik'} & -\mathrm{C}_{jk'} & 0 & \mathrm{C}_{kl'} & \cdots \\
\cdots & 0 & 0 & 0 & 1 & \cdots & -\mathrm{C}_{il'} & -\mathrm{C}_{jl'} & -\mathrm{C}_{kl'} & 0 & \cdots \\
 & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \\
\cdots & 0 & \mathrm{C}_{ij'} & \mathrm{C}_{ik'} & \mathrm{C}_{il'} & \cdots & 1 & 0 & 0 & 0 & \cdots \\
\cdots & -\mathrm{C}_{ij'} & 0 & \mathrm{C}_{jk'} & \mathrm{C}_{jl'} & \cdots & 0 & 1 & 0 & 0 & \cdots \\
\cdots & -\mathrm{C}_{ik'} & -\mathrm{C}_{jk'} & 0 & \mathrm{C}_{kl'} & \cdots & 0 & 0 & 1 & 0 & \cdots \\
\cdots & -\mathrm{C}_{il'} & -\mathrm{C}_{jl'} & -\mathrm{C}_{kl'} & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 & 1 & \cdots \\
 & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots &
\end{array}
\qquad (29)
$$

POPLE a montré (8) que dans ces conditions les orbitales self-consistentes de l'état fondamental des hydrocarbures conjugués alternants pairs (par exemple le naphtalène, le benzanthracène) doivent présenter la propriété suivante : les atomes étant divisés en deux suites suivant le procédé habituel (9), à chaque orbitale occupée Φ_i correspond une orbitale inoccupée Φ_i' telle que les coefficients de cette orbitale soient pour l'une des suites d'atomes ceux

On peut montrer, par ailleurs, que pour que les nouvelles orbitales soient liées entre elles comme l'étaient les anciennes, la matrice ci-dessus doit avoir la forme :

$$ \begin{pmatrix} \mathrm{A} & \mathrm{B} \\ \mathrm{B} & \mathrm{A} \end{pmatrix} $$

ce qui est bien le cas. Il reste à orthogonaliser et à normaliser rigoureusement les orbitales obtenues. On

note que les deux suites *ijkl*, *i'j'k'l'* sont respectivement orthogonales. L'application de la méthode de Löwdin (4) se fait de la même façon dans les deux suites puisqu'on a l'égalité vérifiée quelles que soient les orbitales :

$$\int \Phi_i^s \Phi_j^s \, d\tau = \int \Phi_{i'}^s \Phi_{j'}^s \, d\tau \qquad (30)$$

Enfin, la normalisation des orbitales ainsi obtenues modifie les coefficients de Φ_i^s et $\Phi_{i'}^s$ dans le même rapport. Il y a donc self-consistence de la propriété que possèdent les orbitales de départ. Cependant, une comparaison avec des orbitales calculées à partir de l'équation du champ self-consistent doit tenir compte du fait qu'il peut y avoir à faire au préalable une transformation orthogonale sur les orbitales occupées. La même transformation peut être effectuée sur les orbitales inoccupées afin de conserver des orbitales liées par paires.

VI. — Un exemple : le trans-butadiène dans l'approximation LCAO-MO semi-empirique.

Les orbitales de départ sont celles de Hückel :

$$\Phi_1 (A_u) = 0{,}3717 (\chi_1 + \chi_4) + 0{,}6015 (\chi_2 + \chi_3) \qquad (31)$$
$$\Phi_2 (B_g) = 0{,}6015 (\chi_1 - \chi_4) + 0{,}3717 (\chi_2 - \chi_3)$$

et les deux orbitales $\Phi_3(A_u)$ et $\Phi_4(B_g)$ qui complètent cette suite. Seule est à considérer l'interaction entre les deux fonctions :

$$^1\psi_0 = |\Phi_1\overline{\Phi}_1\Phi_2\overline{\Phi}_2| \qquad (32)$$

et

$$^1\Omega_{1,3}^- = (1/\sqrt{2})\{|\Phi_2\overline{\Phi}_2\widehat{\Phi_1\Phi_3}| - |\Phi_1\overline{\Phi}_1\widehat{\Phi_2\Phi_4}|\} \qquad (33)$$

ce qui donne l'équation séculaire :

$$\begin{vmatrix} E_0 - E & 2\,\varepsilon_{13} \\ 2\,\varepsilon_{13} & E_0 + \varepsilon_3 - \varepsilon_1 - J_{13} + 2K_{13} - 2\zeta_{24}^{13} + \zeta_{34}^{12} - E \end{vmatrix} = 0 \qquad (34)$$

Avec les valeurs données par Pariser et Parr aux intégrales atomiques (7), on obtient ainsi la fonction :

$$\lambda_0 {}^1\psi_0 + \lambda_{13} {}^1\Omega_{1,3}^- = 0{,}97969\, \psi_0 + 0{,}20053\, {}^1\Omega_{1,3}^- \qquad (35)$$

En considérant λ_0 comme égal à l'unité, on est conduit à prendre pour orbitales de l'état fondamental :

$$\Phi_1^s = \Phi_1 + (0{,}2005/2)\, \Phi_3 \qquad (36)$$
$$\Phi_2^s = \Phi_2 - (0{,}2005/2)\, \Phi_4$$

qui deviennent après normalisation :

$$\Phi_1^s = 0{,}4299 (\chi_1 + \chi_4) + 0{,}5614 (\chi_2 + \chi_3) \qquad (37)$$
$$\Phi_2^s = 0{,}5614 (\chi_1 - \chi_4) + 0{,}4299 (\chi_2 - \chi_3)$$

Avec ces orbitales on a :

$$\varepsilon_{13}^s = -0{,}1930$$

Si l'on considère que les approximations faites ne justifient que le calcul de trois décimales, deux itérations seulement sont nécessaires.

Il est intéressant de comparer la convergence de cette méthode avec celle obtenue par résolution itérative de l'équation du champ self-consistent (Tableau I).

TABLEAU I

Variation de ε_{13} en fonction du nombre d'itérations

	Présente méthode	Itération de l'équation SCF
Avant la 1re itération	— 0,9395	— 0,9395
— 2e —	— 0,1930	— 0,4079
— 3e —	0,0025	— 0,1715
— 4e —		— 0,0712
— 5e —		— 0,0288

Le même procédé a été appliqué au calcul des orbitales SCF du naphtalène, avec également une convergence plus rapide que lorsqu'on résout par itérations l'équation du champ self-consistent.

VII. — Conclusions.

a) Il faut distinguer dans chaque itération du procédé présenté ici deux étapes très différentes : 1) A partir d'orbitales approchées, on calcule des orbitales améliorées qui ne sont pas rigoureusement orthonormées. 2) Les nouvelles orbitales peuvent être réarrangées pour donner un système orthonormé qui peut être utilisé pour l'itération suivante. C'est cette possibilité qui permet en fin de compte d'arriver à la self-consistence.

b) Il avait été indiqué dans les premières applications de la méthode d'interaction de configuration (10) que l'utilisation d'orbitales self-consistentes permet de rendre compte partiellement de cette interaction mais sans préciser en quel sens. On montre ici de façon explicite que la prise en considération des configurations monoexcitées seulement équivaut sensiblement à l'utilisation d'orbitales self-consistentes lorsque les orbitales utilisées sont assez proches de la self-consistence.

Les auteurs sont heureux de pouvoir remercier ici M. R. Daudel qui a bien voulu relire le manuscrit et faire d'utiles suggestions, Mlle H. Brion qui a contribué aux calculs ainsi que le Docteur Pariser qui nous a communiqué le manuscrit de son article (6) avant publication. L'un de nous (C.M.M). est redevable d'une bourse de recherches au « United States Public Health Service ».

BIBLIOGRAPHIE

(1) C. C. J. Roothaan. — *Rev. Modern Phys.*, 1951, **23**, 69.
(2) G. G. Hall. — *Trans. Faraday Soc.*, 1954, **50**, 773.
(3) L. Brillouin. — Les champs self-consistents de Hartree et de Fock, 1934, Hermann et Cie, Paris.
(4) P. O. Löwdin. — *J. Chem. Phys.*, 1950, **18**, 365.
(5) G. G. Hall and J. L. Lennard-Jones. — *Proc. Roy. Soc.*, 1950, A, **202**, 155; J. L. Lennard-Jones and J. A. Pople — *Proc. Roy. Soc.*, 1950. A, **202**, 166.
(6) R. Pariser. — communication privée.
(7) R. Pariser et R. Parr. — *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 466, 767.
(8) J. A. Pople. — *Trans. Faraday. Soc.*, 1953, **49**, 1375.
(9) C. A. Coulson et G. S. Rushbrooke. — *Proc. Camb, Phil. Soc.*, 1940, **36**, 193.
(10) C. A. Coulson, D. P. Craig et J. Jacobs. — *Proc. Roy. Soc.*, 1951, A **206**, 297.

N° 48. — OBSERVATIONS SUR L'EFFET SZILARD ET CHALMERS DANS L'ACIDE CHROMIQUE ET LE SULFATE DE CHROME,

par NINA IVANOFF et M. HAISSINSKY.

[*Laboratoire de Chimie Physique et Laboratoire Curie de la Sorbonne, Paris.*]

(*Manuscrit reçu le* 26.1.56.)

SOMMAIRE

La rétention de Cr^{VI} dans l'effet de SZILARD et CHALMERS des chromates augmente avec le pH et décroît en présence d'un excès d'anions. Un mécanisme est proposé pour expliquer ces observations. D'autre part, le rendement de l'effet atteint 20 %, lorsqu'on irradie une suspension de $Cr(OH)_3$ dans l'eau pure.

On sait que l'effet SZILARD et CHALMERS par recul γ se manifeste le plus souvent dans les composés minéraux par des réductions, bien qu'on observe aussi, beaucoup plus rarement, des oxydations. Celles-ci peuvent être pratiquement totales, c'est-à-dire sans rétention ($Re^{IV} \rightarrow Re^{VII}$) (1) ou partielles ($As^{III} \rightarrow As^{V}$) (2). MILLER et BRODA ont constaté que dans le dernier cas le rapport Rd-As^{III}/Rd-As^{V} est le même, qu'on irradie aux neutrons l'arsénite ou l'arséniate. En supposant que de tels « équilibres radiochimiques », connus en chimie des radiations, précisément pour le couple As^{III}-As^{V} et pour quelques autres, soient définis par les conditions physico-chimiques du milieu, il nous a paru intéressant de rechercher s'ils ne sont pas produits par l'effet SZILARD et CHALMERS dans d'autres systèmes d'oxydo-réduction irradiés aux neutrons en solution aqueuse.

Nous avons examiné à ce point de vue le couple CrO_4^{2-}/Cr^{3+}, choix qui n'a pas été très heureux, par suite des difficultés de réaliser pour chacun des composants des conditions approximativement égales de concentration en cations et en anions, de pH, etc. Au cours de cette étude, nous avons cependant fait quelques observations, dont les plus importantes semblent mériter d'être signalées.

Les irradiations ont été effectuées avec des flux de neutrons de l'ordre de $10^{10} n/cm^2.s$ au réacteur de Châtillon. La séparation des deux états de valence de Rd-Cr après irradiation a été réalisée à l'aide de la technique suivante. La solution irradiée, après addition d'un entraîneur approprié, est divisée en deux parties. On élimine de l'une d'elles, les ions de Cr^{VI} par précipitation de $BaCrO_4$ et on précipite au moyen de NH_4OH à l'ébullition dans le filtrat d'hydroxyde de Cr^{III}, *correspondant aux ions de cette valence dans le mélange initial.* On élimine de la seconde partie les ions de Cr^{III} par précipitation de l'hydroxyde, et le filtrat après réduction de Cr^{VI} par SO_2 fournit l'hydroxyde *correspondant aux ions de* Cr^{VI} *dans le mélange initial.* Le comptage est effectué sur des échantillons de Cr_2O_3 calciné.

L'efficacité de la méthode a été vérifiée sur des mélanges synthétiques de Cr^{III} et Cr^{VI}, dont l'un des composants a été marqué avec ^{51}Cr. Les erreurs obtenues sont de l'ordre de 2 à 4 %. Nous nous sommes assurés, d'autre part, que les erreurs apportées par les actions chimiques des rayons γ sur les composés irradiés ne dépassaient pas l'ordre de grandeur des erreurs analytiques.

L'effet SZILARD et CHALMERS des chromates à l'état solide a été étudié soigneusement par GREEN, HARBOTTLE et MADDOCK (3), tandis que HARBOTTLE a examiné (4) de plus les sels de Cr^{III} à l'état solide et avec FISHMAN (5) les solutions aqueuses de chacun des deux composants. Nos expériences, qui ont surtout porté sur les solutions, dans la mesure où elles coïncident avec les précédentes, en confirment les résultats aux détails suivants près :

1) Selon FISHMAN et HARBOTTLE, la rétention dans les solutions de CrO_3 est voisine de 20 %, tandis que nous avons observé des valeurs comprises entre 40 et 45 % (CrO_3, 0,5 ou 0,25 M). Les solutions des auteurs cités contenaient cependant de petites quantités de NH_4^+, ions qui font diminuer la rétention.

2) FISHMAN et HARBOTTLE ont constaté que l'augmentation de la concentration de H_2SO_4, dans le domaine de $pH < 3$, fait diminuer la rétention. Nos mesures, tout en confirmant ce résultat, montrent que l'addition de sulfates neutres a un effet analogue :

Il semble donc que la rétention de Cr^{VI} est d'une part, diminuée par la présence d'un excès d'anions et qu'elle est, d'autre part, favorisée par l'augmentation du pH. Ce comportement pourrait se comprendre si l'on admet que le produit primaire de l'effet de recul est l'ion de Cr^{IV}, CrO_3^{2-} formé à partir de CrO_4^{2-}

Solution contenant CrO_3 0,5 M +	Rétention %	Solution contenant CrO_3 0,5 M +	Rétention %
—	39-44	$MgSO_4$ 2,3 M	8-12
H_2SO_4 1 M	12	H_2SO_4 1 M + Na_2SO_4 2 M	14
» 2 M	12	» + $MgSO_4$ 2 M	7
Na_2SO_4 2 M	6		

par expulsion d'un *atome* d'oxygène. Cet ion subirait une dismutation en milieu peu acide, favorable à l'hydrolyse, selon la réaction :

$$2\,CrO_3^{2-} + 2\,H^2O = CrO_4^{3-} + Cr^{3+} + 4\,OH^-$$

L'échange rapide entre l'ion CrO_4^{3-} (de Cr^V) et CrO_4^{2-} par simple transfert électronique expliquerait la rétention élevée dans ce milieu. En solution acide, par contre, la dismutation suivrait la réaction :

$$2\,CrO_2 + 4\,H^+ = CrO_2^+ + Cr^{3+} + 2\,H_2O$$

L'échange entre le cation CrO_2^+ et CrO_4^{2-} serait d'autant plus difficile que le milieu est riche en anions susceptibles de bloquer le cation de Cr^V par formation de complexes. Dans tous les cas, ce cation, instable, se transformerait en Cr^{3+} soit par réaction avec le solvant, soit par dismutation, soit par un autre mécanisme.

3) Puisque l'excès d'anions est favorable à l'effet Szilard des chromates, nous avons pensé que leur défaut favoriserait l'effet sur les sels de Cr^{III}. Fishman et Harbottle ont trouvé que le rendement du Cr^{VI} par irradiation du sulfate à pH 2 est de l'ordre de 10 %. Nous avons seulement réussi à le porter à 20 % en irradiant une suspension fraîche de $Cr(OH)_3$ dans l'eau pure. Le rapport $\frac{Rd\ Cr^{III}}{Rd\ Cr^{VI}} = \frac{1}{5}$ est voisin de celui qu'on obtient par irradiation de CrO_3 solide après dissolution dans l'eau pure [6]. Le chromite obtenu par dissolution de l'hydroxyde dans la soude donne de nouveau seulement un rendement de 10 %.

***

Cette étude a été réalisée grâce aux moyens matériels qui ont été mis à notre disposition par le C.N.R.S. et le C.E.A., que nous tenons à remercier.

12 janvier 1956

BIBLIOGRAPHIE

(1) W. Herr. — *Z. Elektroch.* 1952, **56**, 911.
(2) H. Miller et E. Broda. — *Monatsh. Chem.*, 1951, **82**, 48.
(3) J. Green, G. Harbottle et A. Maddock. — *Trans. Far. Soc.*, 1953, **49**, 1413.
(4) G. Harbottle. — *J. Chem. Phys.*, 1954, **22**, 1083.
(5) L. Fishman et G. Harbottle. — *J. Chem. Phys.*, 1954, **22**, 1088.
(6) B. Ottar. — *Nat.*, 1953, **172**, 362 et selon nos propres mesures.

N° 49. — ÉTUDE DES DIAGRAMMES MOLÉCULAIRES DE QUELQUES HYDROCARBURES AROMATIQUES,

par M. M. Odilon CHALVET et Jean PELTIER.

[*Centre de Chimie Théorique de France, 155, rue de Sèvres, Paris, 15e.*
Laboratoire de Calcul Mécanique, Institut Blaise Pascal,
25, avenue de la Division Leclerc, Châtillon-sous-Bagneux (Seine).]

(*Manuscrit reçu le* 26.1.56.)

La méthode des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques est appliquée en vue de l'étude des structures électroniques des :

I	1,2	Benzopyrène
II	1,2-3,4	Dibenzopyrène
III	3,4-9,10	Dibenzopyrène (*)
IV	1,2-2'1'	Anthra-anthracène

Dans cette étude, on se place dans le cadre de l'approximation de HUCKEL [1]. Les atomes de carbone sont caractérisés par la même intégrale coulombienne α_c et les liaisons entre atomes de carbone par une intégrale de résonance β_{cc} prise pour unité lorsque les atomes sont adjacents et nulle dans le cas contraire; en outre, les intégrales de recouvrement sont négligées.

1° Calcul des coefficients c_{ij} et des niveaux ε_i.

L'application de la méthode de HUCKEL conduit à la recherche des valeurs propres et directions propres de matrices se caractérisant par un grand nombre d'éléments nuls, les éléments non nuls étant, en général, des nombres simples. Nous avons adapté à ce type particulier de matrice une méthode d'analyse spectrale qui permet d'obtenir rapidement l'équation caractéristique puis, cette équation une fois résolue, les composantes des vecteurs propres. Cette méthode, exposée au dernier Congrès International des Mathématiciens [2], consiste essentiellement à former de proche en proche les équations caractéristiques $E_i(\lambda) = 0$ des matrices (M_i) d'ordres 2, 3 ...i, ... n formées par les i premières lignes et les i premières colonnes de la matrice donnée. Pour chacune de ces matrices on obtient en même temps les expressions polynomiales, en fonction de λ, des composantes de ses vecteurs propres.

Si les données sont des nombres simples, les coefficients de ces expressions et l'équation caractéristique sont calculés exactement. Le principe même de la méthode assure, sans calcul supplémentaire, l'exactitude des résultats.

Lorsque plusieurs molécules de structures voisines sont étudiées simultanément, il arrive fréquemment que leurs matrices ont en commun une sous-matrice (M_i); l'équation caractéristique de celle-ci n'est alors à former qu'une fois.

C'est ainsi que les matrices correspondant aux corps III, IV et I ont en commun une sous-matrice d'ordre 10, les matrices correspondant aux corps III et IV ayant elles-mêmes en commun une sous-matrice d'ordre 13.

Les tableaux suivants résument les résultats obtenus pour chacun des corps étudiés.

La numérotation utilisée dans les tableaux, figure sur les dessins ci-dessus.

(*) L'étude de ce composé a pu être réalisée grâce à une subvention de la Fondation Van T'HOFF.

TABLEAU I. — *1,2-benzopyrène.*

c_{ij} \ ε_i	—2,593.54	—2,103.63	—2,015.08	—1,555.94	—1,350.86	—1,333.93	—1,000.00	—1,000.00	—0,718.08	—0,496.97
1	0,121.12	0,075.11	0,288.62	—0,122.38	0,086.26	—0,442.16	0	0,316.23	—0,279.76	—0,014.08
2	0,168.39	—0,009.85	0,296.03	—0,236.10	—0,176.87	—0,270.57	0	0,316.23	0,024.80	0,350.81
3	0,315.60	0,095.83	0,307.91	—0,244.98	—0,325.18	0,081.25	0	0	0,297.57	0,188.42
4	0,290.91	—0,356.79	0,127.18	—0,052.41	—0,255.98	0,086.79	—0,353.55	—0,158.11	—0,052.83	—0,208.10
5	0,147.97	—0,297.94	0,075.55	0,215.84	—0,276.59	—0,052.27	0	—0,316.23	—0,388.33	—0,083.74
6	0,092.86	—0,269.96	0,025.07	0,388.25	—0,117.66	—0,156.51	+0,353.55	—0,158.11	—0,226.02	0,166.48
7	0,092.86	—0,269.96	—0,025.07	0,388.24	0,117.66	—0,156.51	0,353.55	0,158.11	0,226.02	0,166.48
8	0,147.97	—0,297.94	—0,075.55	0,215.84	0,276.59	—0,052.27	0	0,316.23	0,388.33	—0,083.74
9	0,290.91	—0,356.79	—0,127.18	—0,052.41	0,255.98	0,086.79	—0,353.55	0,158.11	0,052.83	—0,208.10
10	0,315.60	—0,095.83	—0,307.91	—0,244.98	0,325.18	0,081.25	0	0	—0,297.57	0,188.42
11	0,168.39	—0,009.85	—0,296.03	—0,236.10	0,176.87	—0,270.57	0	—0,316.23	—0,024.80	0,350.81
12	0,121.12	0,075.11	—0,288.62	—0,122.38	—0,086.26	—0,442.16	0	—0,316.23	0,279.76	—0,014.08
13	0,145.73	0,167.85	—0,285.56	0,045.69	—0,293.39	—0,319.25	0	0	0,225.69	—0,357.81
14	0,256.85	0,277.99	—0,286.80	0,193.46	—0,310.07	0,016.31	0	0,316.23	—0,117.69	—0,163.74
15	0,161.18	0,251.88	—0,095.12	0,347.99	—0,131.90	0,048.85	—0,353.55	0,158.11	—0,068.50	0,325.51
16	0,161.18	0,251.88	0,095.12	0,347.99	0,131.90	0,048.85	—0,353.55	—0,158.11	0,068.50	0,325.51
17	0,256.85	0,277.99	0,286.80	0,193.46	0,310.07	0,016.31	0	—0,316.23	0,117.69	—0,163.74
18	0,145.73	0,167.85	0,285.56	0,045.69	0,293.39	—0,319.25	0	0	—0,225.69	—0,357.81
19	0,359.23	0,165.05	0,197.24	—0,092.66	—0,006.43	0,292.16	0,353.55	—0,158.11	0,241.70	—0,049.07
20	0,359.23	0,165.05	—0,197.24	—0,092.66	0,006.43	0,292.16	0,353.55	0,158.11	—0,241.70	—0,049.07

TABLEAU II. — *1,2-3,4-dibenzopyrène.*

c_{ij} \ ε_i	—2,627.46	—2,220,67	—2,104.67	—1,777.82	—1,542.32	—1,414.21	—1,260.88	—1,000.00	—1,000.00	—1,000.00	—0,669.04	—0,398.30
1	—0,066.11	—0,224.02	0,011.81	0.307.81	0,188.71	0	—0,325.59	0,353.55	—0,144.34	0,017.90	0,217.82	—0,124.75
2	—0,071.94	—0,219.09	0,031.06	0.305.51	0,085.16	0,166.67	—0,381.85	0	—0,288.68	—0,179.03	0,018.91	0,237.04
3	— 0,122.90	—0,262.51	0,053.56	0,235.33	—0,057.37	0,235.70	—0,155.88	—0,353.55	—0,144.34	—0,196.93	—0,205.17	0,219.17
4	— 0,250.99	—0,363.86	0,081.67	0,112.86	—0,173.64	0,166.67	0,185.30	—0,353.55	0,144.34	—0,017.90	—0,156.18	—0,149.74
5	—0,335.95	—0,151.59	0,143.69	—0,156.33	—0,339.26	0,235.70	0,100.20	0	0	0	0,233.66	—0,289.36
6	—0,281.22	0,053.38	0,363.98	—0,123.02	—0,119.26	0,166.67	0,082.05	0,353.55	0,144.34	—0,232.74	0,074.81	0,126.85
7	—0,139.07	0,053.62	0,298.07	—0,126.15	0,163.96	0,235.70	0,161.89	0,353.55	—0,144.34	0,017.90	—0,304.72	0,159.34
8	—0,084.20	0,065.65	0,263.34	—0,101.18	0,372.15	0,166.67	0,122.07	0	—0,288.68	0,250.64	—0,278.68	—0,063.39
9	—0,082.17	0,092.16	+0,256,17	—0,053.73	0,410.02	0	—0,007.97	—0,353.55	—0,144.34	0,232.74	—0,118.27	—0,184.58
10	—0,131.70	0,139.01	0,275.82	0,005.66	0,260.23	—0,166.67	—0,132.12	—0,353.55	0,144.34	—0,017.90	0,357.80	—0,010.13
11	—0,263.87	0,216.54	0,324.33	0,063.80	—0,008.67	—0,235.70	—0,158.62	0	0,288.68	—0,250.64	0,121.11	0,180.55
12	—0,280,37	0,288.46	0,042.81	0,230.78	—0,154.34	—0,333.33	—0,149.93	0	0	0	—0,351.59	—0,044.80
13	—0,146.13	0,207.72	—0,034.04	0,299.80	—0,085.53	—0,235.70	0,220.71	0	—0,288.68	—0,179.03	—0,188.62	—0,285.99
14	—0,103.57	0,172.80	—0,114.46	0,302.21	0,022.43	0	0,428.22	0	—0,288.68	—0,179.03	0,225.40	—0,069.11
15	—0,125.99	0,176.02	—0,206.86	0,237.48	0,120.12	0,235.70	0,319.23	0	0	0	0,339.42	0,258.46
16	—0,227.47	0,218.09	—0,320.90	0,119.98	0,162.83	0,333.33	—0,025.72	0	0,288.68	0,179.03	0,001.68	0,172.06
17	—0,144.99	0,091.95	—0,268.36	—0,070.85	0,274.87	0,235.70	—0,100.52	0	0,288.68	—0,250.64	—0,170.56	—0,277.53
18	—0,153.48	—0,013.90	—0,243.90	—0,245.95	0,261.10	0	—0,101.02	0	0	—0,429.66	—0,115.80	—0,282.60
19	—0,258.28	—0,122.82	—0,244.96	—0,366.39	0,127.83	—0,235.70	—0,026.86	0	—0,288.68	—0,179.03	0,093.09	0,164.97
20	—0,174.65	—0,232.69	—0,128.44	—0,137.67	0,166.41	—0,333.33	0,208.16	0	0	0	—0,059.61	0,440.68
21	—0,200.60	—0,393.91	—0,025.36	0,121.65	0,128.82	—0,235.70	0,289.33	0	0,288.68	0,179.03	—0,132.97	0,010.55
22	—0,101.75	—0,278.39	—0,006.21	0,241.72	0,205.89	—0,166.67	—0,028,67	0,353.55	0,144.34	0,196.93	0,126.82	—0,286.73
23	—0,350.50	—0,026.16	—0,143.23	—0,267.77	—0,230.35	0	—0,141.01	0	—0,288.68	0,250.64	0,237.69	—0,092.36
24	—0,326.68	0,216.33	—0,200.18	+0,046.68	—0,143.85	0	—0,251.14	0	0	0,429.67	—0,167.72	0,087.60

TABLEAU III. — *3,4-9,10-dibenzopyrène.*

c_{ij} \ ε_i	—2,603.68	—2,309.48	—2,000.00	—1,805.30	—1,605.73	—1,391.53	—1,237.51	—1,000.00	—1,000.00	—1,000.00	—0,681.79	—0,342.04
1	—0,065.57	—0,161.81	0,235.70	—0,124.25	—0,290.61	0,200.25	0,245.41	0,084.52	0,316.23	0,166.67	0,278.05	0,038.86
2	—0,069.96	—0,162.36	0,235.70	—0,063.73	—0,309.40	0,010.14	0,382.62	0	0	0,333.33	—0,073.85	—0,224.35
3	—0,116.57	—0,213.16	0,235.70	0,009.21	—0,206.21	—0,186.14	0,228.09	—0,084.52	—0,316.23	0,166.67	—0,328.40	—0,115.61
4	—0,233.57	—0,329.93	0,235.70	0,080.35	—0,021.72	—0,269.16	—0,100.36	—0,084.52	—0,316.23	—0,166.67	—0,150.05	0,184.80
5	—0,294.79	—0,222.54	0	0,301.50	0,133.21	—0,361.80	—0,009.21	—0	0	0	0,324.55	0,136.42
6	—0,183.82	—0,067.24	0	0,374.40	0,051.12	—0,151.28	—0,038.76	—0,338.06	0,316.23	0	+0,192.98	—0,207.33
7	—0,183.82	0,067.24	0	0,374.397	—0,051.12	0,151.28	—0,038.76	—0,338.08	0,316.23	0	—0,192.98	—0,207.33
8	—0,294.79	0,222.54	0	0,301.50	—0,133.21	0,361.80	—0,009.21	0	0	0	—0,324.55	0,136.42
9	—0,233.57	0,329.93	0,235.70	0,080.35	0,021.72	0,269.16	—0,100.36	—0,084.52	—0,316.23	0,166.67	0,150.05	0,184.80
10	—0,116.57	0,213.16	0,235.70	0,009.21	0,206.21	0,186.14	0,228.09	—0,084.52	—0,316.23	—0,166.57	0,328.40	—0,115.61
11	—0,069.96	0,162.36	0,235.70	—0,063.73	0,309.40	—0,010.14	0,382.62	0	0	—0,333.33	0,073.85	—0,224.35
12	—0,065.57	0,161.81	0,235.70	—0,124.25	0,290.61	—0,200.25	0,245.41	0,084.52	0,316.23	—0,166.67	—0,278.05	0,038.88
13	—0,100.76	0,211.34	0,235.70	—0,160.59	0,157.23	—0,268.52	—0,078.92	0,084.52	0,316.23	0,166.67	—0,263.42	0,237.64
14	—0,196.78	0,326.27	0,235.70	—0,165.66	—0,038.13	—0,173.40	—0,343.08	0	0	0,333.33	0,098.45	0,042.41
15	—0,178.01	0,212.25	0	—0,218.82	—0,240.18	—0,241.94	—0,245.28	0	0	0	0,180.49	—0,407.94
16	—0,266.73	0,163.91	—0,235.70	—0,229.38	—0,347.53	—0,163.26	0,039.54	0	0	—0,333.33	0,024.61	—0,181.54
17	—0,166.33	0,049.53	—0,235.70	—0,284.84	—0,133.38	—0,068.27	0,166.49	—0,422.58	0	—0,166.67	0,014.63	0,276.52
18	—0,166.32	—0,049.53	—0,235.70	—0,284.84	0,133.37	0,068.27	0,166.49	—0,422.58	0	0,166.67	—0,014.63	0,276.52
19	—0,266.73	—0,163.91	—0,235.70	—0,229.38	0,347.53	0,163.26	0,039.54	0	0	0,333.33	—0,024.61	—0,181.94
20	—0,178.02	—0,212.25	0	—0,218.82	0,240.18	0,241.94	—0,245.28	0	0	0	—0,180.49	—0,407.94
21	—0,196.78	—0,326.27	0,235.70	—0,165.66	0,038.13	0,173.40	—0,343.08	0	0	—0,333.33	—0,098.45	0,042.41
22	—0,100.76	—0,211.34	0,235.70	—0,160.59	—0,157.23	0,268.52	—0,078.92	0,084.52	0,316.23	—0,166.67	0,263.42	0,237.64
23	—0,350.14	—0,116.77	—0,235.70	0,089.56	0,184.49	—0,083.02	0,127.73	0,422.58	0	0,166.67	0,178.35	0,069.19
24	—0,350.14	0,116.77	—0,235.70	0,089.58	—0,184.49	+0,083.02	0,127.73	0,422.58	0	—0,166.67	—0,178.35	0,069.19

TABLEAU IV. — *1,2-2′,1′-anthra-anthracène.*

c_{ij} \ ε_i	—2,542.61	—2,358.51	—2,124.72	—1,826.08	—1,533.72	—1,472.21	—1,346.70	—1,216.46	—1,116.03	—1,000.00	—0,786.50	—0,570.19	—0,348.23
1	0,096.26	0,183.87	0,223.99	0,207.82	—0,044.76	0,224.21	0,081.72	—0,298.82	—0,077.99	0,267.26	—0,163.10	0,271.52	0,194.64
2	0,182.92	0,297.99	0,274.59	0,137.35	—0,136.22	0,063.96	0,289.87	—0,096.79	—0,330.96	0	—0,221.68	—0,028.67	—0,091.44
3	0,192.88	0,217.94	0,071.06	—0,061.95	—0,261.19	0,066.11	0,329.99	—0,131.07	—0,105.13	0	0,152.43	—0,295.88	—0,293.35
4	0,307.52	0,216.01	—0,123.61	—0,250.47	—0,264.38	0,033.36	0,154.54	—0,062.65	0,213.62	0	0,341.57	—0,140.04	—0,010.71
5	0,329.51	0,058.05	—0,271.60	—0,050.31	—0,239.01	0,277.60	—0,059.37	0,073.88	0,183.89	—0,267.26	—0,047.70	0,046.20	0,244.20
6	0,200.79	—0,021.27	—0,181.87	0,108.15	—0,341.81	0,097.73	—0,175.12	0,226.04	0,172.64	0	—0,331.38	0,212.59	—0,148.46
7	0,181.03	—0,108.01	—0,114.82	0,248.22	—0,284.62	—0,133.72	—0,176.45	0,201.45	0,011.64	0,267.26	—0,212.94	0,075.01	—0,295.90
8	0,259.50	—0,233.47	—0,062.09	0,345.12	—0,094.72	—0,294.59	—0,062.51	0,019.02	—0,159.65	0,267.26	0,163.90	—0,169.82	0,045.41
9	0,171.26	—0,226.62	0,106.51	0,131.53	—0,125.03	—0,333.34	—0,062.27	—0,240.96	0,023.81	0	0,000.28	—0,311.89	0,322.42
10	0,175.94	—0,301.02	0,288.38	—0,104.94	—0,097.04	—0,196.16	—0,021.35	—0,312.15	0,186.22	—0,267.26	—0,163.68	—0,008.01	0,066.86
11	0,093.17	—0,185.34	0,231.63	—0,185.81	—0,160.02	—0,019.41	—0,256.35	—0,235.54	—0,146.93	—0,267.26	0,092.65	0,278.65	—0,207.70
12	0,060.96	—0,136.11	0,203.77	—0,234.36	—0,148.39	0,167.59	—0,323.88	0,025.62	—0,350.21	0	0,236.56	0,166.89	—0,139.19
13	0,061.84	—0,135.67	0,201.33	—0,242.15	—0,067.56	0,266.13	—0,179.81	0,266.71	—0,243.91	0,267.26	0,093.40	—0,183.49	0,159.22
14	0,096.26	—0,183.87	0,223.99	—0,207.82	0,044.76	0,224.21	0,081.72	0,298.82	0,077.99	0,267.26	—0,163.10	—0,271.52	0,194.64
15	0,182.92	—0,297.99	0,274.59	—0,137.35	0,136.22	0,063.96	0,289.87	0,096.79	0,330.96	0	—0,221.68	0,028.67	—0,091.44
16	0,192.88	—0,217.94	0,071.06	0,061.95	0,261.19	0,066.11	0,329.99	0,131.07	0,105.13	0	0,152.43	0,295.88	—0,293.35
17	0,307.52	—0,216.01	—0,123.61	0,250.47	0,264.38	0,033.36	0,154.54	0,062.65	—0,213.62	0	0,341.57	0,140.04	—0,010.71
18	0,329.50	—0,057.84	—0,271.60	0,050.73	0,239.62	0,277.59	—0,059.38	—0,073.51	—0,181.03	—0,267.26	—0,047.70	—0,046.21	0,244.20
19	0,200.79	0,021.27	—0,181.87	—0,108.15	0,341.81	0,097.73	—0,175.12	—0,226.04	—0,172.64	0	—0,331.38	—0,212.59	—0,148.46
20	0,181.03	0,108.01	—0,114.82	—0,248.22	0,284.62	—0,133.72	—0,176.45	—0,201.45	—0,011.64	0,267.26	—0,212.94	—0,075.01	—0,295.90
21	0,259.50	0,233.47	—0,062.09	—0,345.12	0,094.72	—0,294.59	—0,062.51	—0,019.02	0,159.65	0,267.26	0,163.91	0,169.82	0,045.41
22	0,171.26	0,226.62	0,106.51	—0,131.53	0,125.03	—0,333.34	—0,062.27	0,240.96	—0,023.81	0	0,000.28	0,311.89	0,322.42
23	0,175.94	0,301.02	0,288.38	0,104.94	0,097.04	—0,196.16	—0,021.35	0,312.15	—0,186.22	—0,267.26	—0,163.68	0,008.01	0,066.86
24	0,093.17	0,185.34	0,231.63	0,185.81	0,160.02	—0,019.41	—0,256.35	0,235.54	0,146.93	—0,267.26	0,092.65	—0,278.65	—0,207.70
25	0,060.96	0,136.11	0,203.77	0,234.36	0,148.39	0,167.59	—0,323.88	—0,025.62	0,350.21	0	0,236.56	—0,166.90	—0,139.19
26	0,061.84	0,135.67	0,201.33	0,242.15	0,067.56	0,266.13	—0,179.81	—0,266.71	0,243.91	0,267.26	0,093.40	0,183.49	0,159.22

2° Indices de liaison et de valence libre.

Sur les schémas suivants sont consignés les résultats obtenus dans le calcul des indices de liaison et de valence libre.

I. 1.2. Benzopyrène*

II. 1.2 3 4 Dibenzopyrène

III 3 4.910 Dibenzopyrène

IV. 1 2 2' 1' Anthra - Anthracène

Note : Les indices de liaison du 1,2 benzopyrène ont été calculés indépendamment par G.G. HALL et communiqués au Symposium on Quantum Théory of Molecules, Stockholm, 21-25 mars 1955.

3° Applications.

a) *Etude des spectres.*

Dans un travail récent J.S. DEWAR et H.C. LONGUET-HIGGINS [3] ont montré qu'il est convenable de comparer l'énergie de la première transition π π, que l'on peut obtenir directement à partir des niveaux d'énergie, avec la bande *p* du spectre d'absorption ultraviolet (cette bande a été définie et classée par E. CLAR (4) dans le cas des hydrocarbures aromatiques).

Dans le cas particulier des quatre hydrocarbures étudiés ici, la comparaison entre les valeurs calculées et celles tirées de l'expérience est tentée.

Note : Les mesures expérimentales ont été effectuées par CLAR et citées d'après BERGMAN, *Trans. Faraday Soc.* 1954, n° 320, **50**, 329. Pour homogénéiser les résultats expérimentaux, on pourra appliquer la relation : ν (éthanol) = ν (benzène) + 300 cm^{-1} qui est caractéristique pour la bande *p*.

	Energie de transition calculée (en unité β)	Résultats expérimentaux en cm^{-1}
1,2 benzopyrène	0 994	30 170 cm^{-1} dans l'alcool
1,2-3,4 dibenzopyrène	0 794	24 880 cm^{-1} dans le benzène
3,4-9,10 dibenzopyrène	0 644	25 190 cm^{-1} —
1,2-2'1' anthra-anthracène	0 696	23 810 cm^{-1} —

Les résultats théorique et expérimentaux classent nettement à part le 1,2 benzopyrène.

Les trois autres hydrocarbures ont des fréquences sensiblement égales, les calculs théoriques rendent compte de ce fait sans qu'il soit possible d'aller plus loin avec une méthode de calcul aussi simple.

b) *Réactivité chimique.*

L'étude des diagrammes moléculaires suggère que les trois dérivés du pyrène I, II, III, devraient réagir en 5 (sommet pour lequel l'indice de valence libre est le plus grand) au cours d'une réaction de substitution (5) et en 6.7 [liaison pour laquelle la grandeur S somme des indices de valence libre des carbones limitant la liaison et l'indice de liaison de celle-ci, est la plus grande (5)] au cours d'une réaction d'addition mettant en jeu un réactif d'addition sur liaison éthylénique tels que le tétraoxyde d'osmium, l'ester diazoacétique, l'ozone, etc...

On aurait également une réactivité accrue vis-à-vis d'un même réactif, soit au cours de réaction de substitution, soit au cours d'une réaction d'addition, quand on passe successivement du 12 benzopyrène, au 1,2-3,4 dibenzopyrène et au 3,4-9,10 dibenzopyrène.

Le diagramme du 1,2-2,'1' anthra-anthracène laisse prévoir un sommet très réactif en 10, en outre ce composé paraît susceptible de donner lieu à des réactions d'addition, soit du type de Diels Alder en 9,10 et 9'10', soit du type fixation de tétraoxyde d'osmium sur les liaisons 7,8 et 7'8'.

c) *Activité cancérogène.*

A. Pullman ([6]) a proposé de relier le pouvoir cancérogène des hydrocarbures à « deux indices complexes » de nature énergétique caractérisant deux zones particulières de la molécule, les régions K et L. On a montré, par ailleurs ([7]), comment ces indices peuvent être traduits en grandeurs tirées des diagrammes moléculaires et on a énoncé la règle suivante : pour qu'un hydrocarbure aromatique sans région L soit cancérogène, il faut que la quantité $S + 3\ IVL_{max}$ relative à la région K soit supérieure à 3 050.

Cette technique appliquée au cas des dérivés du pyrène étudiés ici donne les résultats suivants :

	$S + 3\ IVL_{max}$	Activité cancérogène
1,2 benzopyrène	3 035	—
1,2-3,4 dibenzopyrène ...	3 058	+
3,4-9,10 dibenzopyrène ..	3 078	non essayé

Ainsi les résultats théoriques et expérimentaux sont en accord pour affirmer que le 1,2-3,4 dibenzopyrène est cancérogène, tandis que le 1,2 benzopyrène ne l'est pas. Le 3,4-9,10 dibenzopyrène n'a pas fait l'objet d'étude biologique, les calculs théoriques laissent prévoir que l'on est en présence d'un corps très cancérogène, la préparation de ce composé est en cours en vue d'essai biologique.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Huckel. — *Zeit. Phys.*, 1931, 70, 204.
(2) J. Peltier. — *Proceedings of the International Mathematical Congress*, Amsterdam, septembre 1954, vol. II, Short lectures, p. 370.
(3) M. J. Ş. Dewar et H. C. Longuet-Higgins. — *Proc. Phys. Soc.*, 1954, A. 67, 795.
(4) E. Clar. — *Aromatische Kolhenwassertoffe* (Berlin : Springer) 1941.
(5) Voir à ce sujet O. Chalvet. — *Annales de Chimie*, janvier-février 1954 qui contient la bibliographie correspondante.
(6) A. Pullman. — *Bull. Soc. Chim.*, 1954, 595.
(7) H. et O. Chalvet. — *C. R.*, 1955, 240, 1221.

N° 50. — THERMODIFFUSION EN PHASE CONDENSÉE

Nouveau dispositif expérimental pour la mesure du coefficient de Soret,

par G. THOMAES

[*Faculté des Sciences de l'Université libre de Bruxelles.*]

(*Manuscrit reçu le* 5.1.56)

SOMMAIRE

Un dispositif expérimental est décrit qui permet la mesure du coefficient de SORET (D'/D) même dans le cas de coefficients de diffusion très faibles (jusqu'à 10^{-8} cm^2 sec^{-1}). La théorie montre que dans certaines conditions expérimentales les résultats obtenus doivent être identiques à ceux obtenus avec un appareil du type classique.

La plus précise des diverses méthodes d'études de la thermodiffusion en phase liquide utilisées jusqu'à ce jour, est certainement la méthode basée sur l'effet SORET élémentaire. Elle ne nécessite pas d'hypothèses sur le mécanisme de séparation autres que celles qui définissent le phénomène lui-même. Dans un article publié antérieurement ([1]), nous avons décrit un appareil réalisé sur ce principe qui nous a permis de faire de nombreuses expériences. Ce dispositif, simple au point de vue de l'interprétation, présente cependant plusieurs inconvénients.

Tout d'abord, l'étude optique directe du phénomène nécessite une cellule longue, afin de gagner en précision, et relativement épaisse. Le temps de relaxation du phénomène étant lié à l'épaisseur a et au coefficient de diffusion D par la relation $\theta = a^2/\pi^2 D$ empêche pratiquement toutes les mesures en dessous d'une certaine valeur de D. Un autre inconvénient provient des perturbations que causent les parois qui limitent la solution. Dans un article publié en collaboration avec J. JEENER ([2]), nous avons déjà mentionné que les expériences effectuées à température relativement basse avaient été perturbées par des flux de convection qui tendent à uniformiser la solution. L'examen de la cellule montre en effet qu'il est difficile d'obtenir que les parois aient exactement la même répartition de température que la solution elle-même.

On peut remédier partiellement à cet inconvénient en réalisant un meilleur isolement du liquide à étudier, mais il restera néanmoins toujours une différence entre les propriétés thermiques de la solution et celles des parois qui la limitent.

Pour pallier à l'ensemble de ces inconvénients, nous avons réalisé un dispositif expérimental entièrement nouveau (cf. fig. 1). La solution à étudier provenant d'un réservoir s'écoule en régime laminaire entre deux parois distantes de 10^{-2} cm et formant cellule. Un dispositif adéquat « coupe » le flux liquide en deux à la sortie de l'appareil et permet un dosage

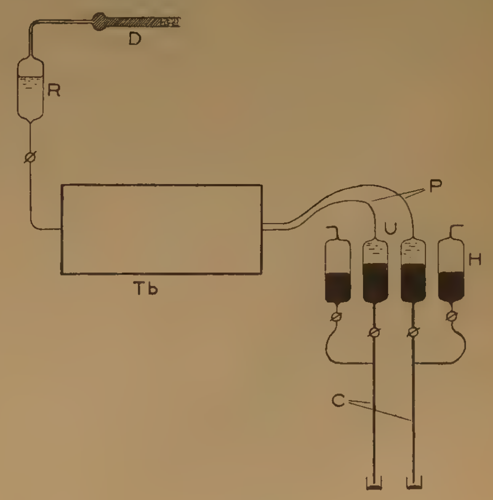


Fig. 1.

de l'enrichissement. En réduisant ainsi l'épaisseur de la cellule, on rend possible l'étude de systèmes dont les coefficients D atteignent 10^{-8} cm^2/s ce qui correspondrait à un temps de relaxation de 30 000 h avec un appareil ordinaire. Par la même occasion on rend négligeable les flux de convection qui pourraient prendre naissance aux limites de la solution.

(*) Chercheur agréé par l'I.I.Sc.N.

THERMODIFFUSION DANS UN LIQUIDE S'ÉCOULANT ENTRE DEUX PLAQUES

1. Vitesse d'écoulement du liquide.

Elle se déduit des équations de NAVIER-STOKES appliquées à l'écoulement d'un fluide visqueux en régime laminaire entre des parois planes, horizontales et distantes de a (cf. fig. 2).

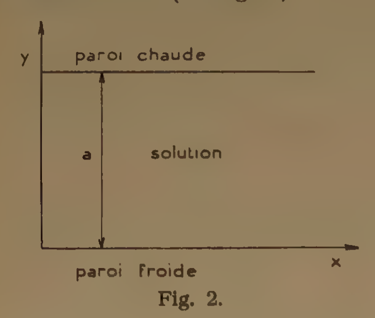


Fig. 2.

v = vitesse écoulement liquide = $v(y)$

p = pression η = viscosité

y = coordonnée du liquide (origine au bord inférieur) x = coordonnée dans le sens d'écoulement

$$\begin{cases} \dfrac{\partial p}{\partial y} = -\rho g \\ \dfrac{\partial p}{\partial x} = \eta \dfrac{\partial^2 v}{\partial y^2} \end{cases} \quad (1)$$

En tenant compte des conditions aux bords

$$[y = o, v = o; y = a, v = o]$$

on obtient pour une valeur de η constante

$$v(y) = \Delta P/2\eta l \cdot [y^2 - ya] \quad (2)$$

ΔP étant la différence de pression suivant l'axe x pour une longueur $x = l$.

En tenant compte du fait que $\eta = \eta(T)$, on obtiendrait

$$v(y) = \Delta P/2\eta l \cdot [-\alpha\tau y^3/3a + y^2 + (-a + \alpha\tau a/3)y] \quad (3)$$

τ = différence de température aux bords en prenant pour expression de la fluidité

$$\eta^{-1} = \eta_i^{-1}(1 - \alpha\tau/a \cdot y)$$

dans laquelle $\alpha = \eta^{-2} d\eta/dT$.

Un calcul de l'ordre de grandeur des différents termes ($\alpha \simeq 10^{-2}$) montre que l'on peut négliger l'influence de la variation de η sur le profil des vitesses.

2. Flux de matière.

La solution étant soumise à la thermodiffusion, il y apparaît un flux de matière suivante y

$$J_y = -D\rho\,\partial N/\partial y - D'\tau/a \cdot \rho N(1 - N) \quad (4)$$

N = titre massique

D = coefficient de diffusion supposé isotrope et constant

D' = coefficient de thermodiffusion

$q = -D'\tau/a$

ρ = densité supposée constante.

Le flux de matière suivant x sera

$$J_x = -D\rho\,\partial N/\partial x + v(y)\rho N \quad (5)$$

Par application de l'équation de continuité de la matière, on obtient la variation de titre dans l'appareil

$$\frac{\partial N}{\partial t} = D\left[\frac{\partial^2 N}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 N}{\partial x^2}\right] + D'\frac{\tau}{a}\frac{\partial}{\partial y}[N(1-N)] - \frac{\partial}{\partial x}[vN] \quad (6)$$

Nous ferons les hypothèses simplificatrices suivantes

1° la solution est diluée $N(1 - N) \simeq N$;

2° le terme de diffusion suivant x est négligeable;

3° la vitesse v n'a pas de composante suivant x (pas de dilatation par exemple.)

(6) devient alors

$$\partial N/\partial t = D\partial^2 N/\partial y^2 - q\partial N/\partial y - v\partial N/\partial x \quad (7)$$

A l'état stationnaire de non équilibre, on a

$$\begin{cases} D\partial^2 N/\partial y^2 - q\partial N/\partial y - v(y)\,\partial N/\partial x = 0 \\ v(y) = \Delta P(2\eta l)^{-1}[y^2 - ya] \end{cases} \quad (8)$$

On peut rechercher directement la solution à cette équation en séparant les variables. Cependant, afin de rendre le phénomène apparent, on rattache la solution de ce problème à celle de l'effet SORET élémentaire en cherchant tout d'abord une solution pour v constant et en traitant ensuite $v(y)$ comme une perturbation.

Posons

$$N = N^0 + N^1 \quad (9)$$

$$v(y) = \bar{v} + [v(y) - \bar{v}] \quad (10)$$

avec

$$\bar{v} = a^{-1}\int_0^a v(y)\,dy = -\Delta P\,a^2(12\eta l)^{-1}$$

alors que

$$v_{max} = -\Delta P a^2(8\eta l)^{-1} \quad (10')$$

N^0 répond à

$$D\,\partial^2 N^0/\partial y^2 - q\partial N^0/\partial y = \bar{v}\partial N^0/\partial x \quad (11)$$

avec comme condition aux limites

$$D\,\partial N^0/\partial y - qN^0 = 0$$

pour $[y = o; y = a]$

On voit que dans ce cas, le problème est identique à celui de la thermodiffusion SORET ordinaire dans

le temps (1), dans lequel on effectue la substitution suivante

$$t \to x/\bar{v} \qquad (12)$$

La condition initiale $t \to 0$ est remplacée par

$$N^0 \to N^0{}_{(\text{initial})} \text{ pour } x \to 0$$

Dès lors, la solution est

$$N_0 = A_0 \exp[qy/D] + \exp[qy/2D - q^2x/4D\bar{v}] \cdot \sum_{k=1}^{\infty} [-k^2\pi^2Dx/a^2\bar{v}] \cdot A_k Y_0^k$$

$$Y_0^k = \cos k\pi y/a + qa/2Dk\pi \cdot \sin k\pi y/a \qquad (13)$$

Les A_0 et A_k sont identiques à ceux publiés dans Physica (1).

Quant à la perturbation, elle doit répondre à l'expression

$$D\,\partial^2N^1/\partial y^2 - q\partial N^1/\partial y - \Delta P\,(2\eta l)^{-1} \left[y^2 - ya + \frac{a^2}{6}\right] \partial N^0/\partial x = 0 \qquad (14)$$

dans laquelle on se limite au premier terme du développement de N^0. On peut résoudre cette équation simplement par séparation de variables. La forme de a perturbation n'ayant qu'une importance secondaire, on retiendra la partie de la solution (X') qui exprime l'évolution du phénomène dans la cellule suivant la coordonnée x.

Elle est de la forme

$$X'(x) = -f(x)/K^2D \qquad (15)$$

avec

$$f(x) = -\exp[-(\pi^2D/a^2 + q^2/4D)x/\bar{v}]$$

K^2 étant une constante positive.

La perturbation tend donc vers zéro suivant l'axe x. On pourra donc conclure que la répartition des titres à la sortie de l'appareil est identique à ce qu'elle serait en l'absence de courant d'écoulement.

TEMPS DE RELAXATION DU PHÉNOMÈNE

La solution obtenue en considérant le liquide comme circulant avec une vitesse constante dans l'appareil montre que l'on peut définir un temps de relaxation apparent du phénomène. En se limitant au premier terme du développement en série, on a

$$\theta \approx (\pi^2D/a^2 + q^2/4D)^{-1} \qquad (16)$$

La perturbation dépend de la même façon de x et aura donc un temps de relaxation apparent identique.

On peut dès lors considérer que (16) donne en première approximation le temps nécessaire pour atteindre les 2/3 de l'équilibre.

Le calcul des dimensions à donner à l'appareil est basé sur cette expression. Pour être sûr que l'équilibre est atteint dans l'appareil on prend une valeur de $x/\bar{v}$ égale à 5θ ce qui correspond à une erreur négligeable (< 1 %).

CALCUL DES DIMENSIONS A DONNER A L'APPAREIL

Celles-ci dépendent du temps de relaxation de l'appareil et du débit de liquide. Le temps de relaxation pour une solution et une température

TABLEAU I

	$D = 10^{-7}$	$\tau = 10°$ C	$D = 10^{-8}$	$\tau = 10°$ C
a cm	1,10	2,10	1,10	2,10
θ sec	125	500	1 250	∼ 83 mn
$t = 5\,\theta$ sec	625	2 500	6 250	∼ 7 h
débit cm³/10 mn	0,77	0,38	0,08	0,04

données ne dépend que de l'épaisseur de la couche liquide. Pour une section donnée de la cellule le débit doit correspondre à une vitesse d'écoulement maximum (10) telle que le temps mis par le liquide pour s'écouler dans l'appareil soit $\geqslant 5\theta$.

Pour la longueur de l'appareil, nous nous sommes limités à 20 cm de partie utile pour des raisons de réalisation. C'est dans le même but que nous avons fixé la largeur à 4 cm. Le tableau I résume les valeurs de débit de liquide autorisées pour un appareil de 4 cm de large et 20 cm de long dans le cas défavorable d'un coefficient D faible et d'un grand écart de température.

TITRE A LA SORTIE DE L'APPAREIL

La lame séparatrice coupant un flux parabolique en deux suivant l'axe x, le titre des deux fractions de liquide sera une fonction assez compliquée de la fonction des titres en chaque point.

Pour rester dans le même domaine d'approximation, on supposera $\rho =$ Cte. Dès lors, on pourra définir chacun des deux titres comme étant la moyenne (17), l'intégrale étant prise respectivement sur chacune des deux fractions de la hauteur

$$\overline{N} = \int N(y)\, v(y)\, dy \Big/ \int v(y)\, dy \qquad (17)$$

avec

$$v(y) = k\,(y^2 - ya) \qquad k = \Delta P \cdot (2\eta l)^{-1}$$

$$N(y) = \frac{\exp(s\tau N_0) - 1}{[1 - \exp(s\tau(N_0 - 1))] \cdot \exp(s\tau 3/a) + \exp(s\tau N_0) - 1} \qquad (18)$$

$$s \equiv D'/D$$

Les approximations effectuées jusqu'à présent permettent de limiter cette intégrale au premier terme du développement en série de $N(y)$ soit

$$N(y) = N_F - s\tau N_0\,(1 - N_0)\, y/a \qquad (19)$$

N_F = titre à la paroi inférieure froide.

On obtient dans ce cas pour la différence entre les titres des deux fractions de liquide l'expression

$$\Delta N \equiv \overline{N}_i = \overline{N}_s = -\frac{D'}{D}\tau N_0\,(1 - N_0) \cdot \frac{6}{16} \qquad (20)$$

alors que le facteur numérique est de 1 lorsqu'il n'y a pas d'écoulement. On voit donc que cette méthode à écoulement diminue de 1/3 la différence maximale des titres. L'erreur causée par un emplacement défectueux de la lame ou par une différence d'écoulement des deux liquides est négligeable. Pour une séparation de la solution au 1/3 de la hauteur le facteur de correction passe de 1/16 à 27/70 c'est-à-dire que 33 % d'erreur sur l'emplacement de la lame ne se traduit que par 2 % d'erreur sur la différence des titres. Dans ce dernier cas cependant les titres ne restent pas symétriques par rapport au titre initial.

DESCRIPTION DE L'APPAREIL (fig. 3)

L'ensemble expérimental est constitué d'une part par la cellule dans laquelle s'écoule la solution et d'autre part par le dispositif destiné à recevoir les fractions de la solution après thermodiffusion.

La cellule est formée par deux plaques de laiton fraisées et nickelées dans lesquelles circule en régime turbulent le liquide du thermostat. L'épaisseur du volume de travail est réglée par l'épaisseur du joint qui assemble les deux plaques. La partie destinée à recevoir le liquide ayant « thermodiffusé » est constituée par deux ampoules de verre contenant du mercure (fig. 1, U). Celui-ci en s'écoulant à travers un tube capillaire étalonné règle l'entrée du liquide dans lacellule (fig. 1, C).

Le remplissage de l'appareil doit se faire sous vide. L'appareil a été essayé en comparant les résultats

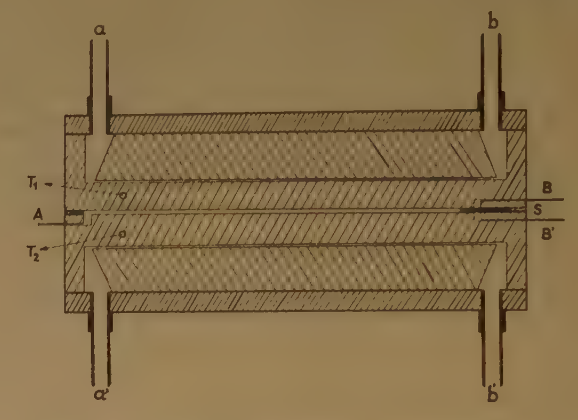


Fig. 3. — Schéma de la cellule de thermodiffusion.
A : entrée de la solution.
B et B' : sortie de la solution après thermodiffusion.
a et *a'* : entrée du liquide de thermostatisation.
b et *b'* : sortie du liquide de thermostatisation.
s : dispositif de séparation du film liquide.
T_1 : thermomètre chaud.
T_2 : thermomètre froid.

à ceux obtenus précédemment sur un appareil classique.

Dans le cas du cyclohexane-tétrachlorure de carbone par exemple, on observe un écart de 4 à 5 % seulement ce qui correspond au domaine d'erreur théorique de la méthode.

* * *

A l'aide de cet appareil, nous avons entrepris l'étude de systèmes présentant un point de démixtion [4]. Cette étude est pratiquement impossible dans un appareil du type classique, le temps de relaxation étant trop important. Nous avons pu observer une variation brusque de D'/D aux environs du point de démixtion pour une solution de nitrobenzène + *n*-hexane. Il semble que ce résultat tient au caractère non purement cinétique de D. Le facteur thermodynamique $(\partial\mu/\nu N)$ qui y est inclus doit en être la cause.

***

Nous remercions bien vivement les Professeurs I. PRIGOGINE et L. de BROUCKÈRE sous la direction desquels ce travail a été réalisé. Nous remercions également M. J. JEENER pour de très intéressantes suggestions. Notre gratitude va enfin à l'Institut Interuniversitaire des Sciences Nucléaires grâce à l'aide financière duquel cette recherche a pu être effectuée.

BIBLIOGRAPHIE

(1) G. THOMAES. — *Physica*, 1951, 17, 885.
(2) J. JEENER et G. THOMAES. — *J. of Chem. Phys.*, 1954, 22, 566.
(3) S.R. DE GROOT. — *Thèse Noord-Hollandsche Uitdevers Maatschappy*, Amsterdam, 1945.
(4) G. THOMAES. — *J. of Chem. Phys.*, à paraître.

Réunion de 1956 de la Société de Chimie Physique

La Société de Chimie Physique consacrera sa réunion annuelle de 1956 à une discussion sur le sujet suivant :

RÉACTIONS SUPERFICIELLES DES GAZ SUR LES MÉTAUX

Elle aura lieu à Paris, du 29 mai au 1er juin 1956.

L'objet de cette réunion est l'étude de tous les phénomènes fondamentaux qui conditionnent le développement et la structure des couches minces formées par réaction d'un gaz à la surface d'un métal. Ce programme exclut les phénomènes d'adsorption pure et de catalyse.

Les principales questions envisagées sont les suivantes :

1. — *Perfectionnements récents dans les méthodes d'étude des couches minces.*
2. — *Cinétique de croissance des couches minces.*
3. — *Relations cristallographiques entre les couches minces et leur support.*
4. — *Anisotropie réactionnelle et morphologie des produits de réaction.*
5. — *Influence des couches minces sur la structure superficielle et les propriétés du métal.*
6. — *Influence des couches minces sur l'émission et l'absorption de divers rayonnements par les métaux.*

Pour tous renseignements, s'adresser au Secrétaire Général, M. G. Emschwiller, École Supérieure de Physique et de Chimie, 10, rue Vauquelin, Paris (5e).

ÉDITIONS DU
CENTRE NATIONAL de la RECHERCHE SCIENTIFIQUE

I. PUBLICATIONS PÉRIODIQUES

Journal des Recherches du Centre National de la Recherche Scientifique, publication trimestrielle.
Abonnement annuel : France........... 1.200 fr. — Étranger........... 1.500 fr.

VENTE : Laboratoires de Bellevue, 1, place Aristide-Briand, Bellevue (Seine-et-Oise).

Groupe Français des Argiles, comptes rendus annuels des réunions d'études.
Tomes I à V ronéotypés .... 250 fr. (prix du tome).
Tome IV (1954) imprimé .... 400 fr.

II. PUBLICATIONS NON PÉRIODIQUES

Mlle Cauchois : *Les spectres de rayons X et la structure électronique de la matière*	300 fr.
Françon : *Le microscope à contraste de phase et le microscope interférentiel*	1.000 fr.
Freymann : *Spectre infrarouge et structure moléculaire*	200 fr.
Surugue : *Techniques générales du Laboratoire de Physique.* Tome I (1re édition épuisée; une 2e édition est en préparation)	
Tome II broché	1.800 fr.
cartonné	2.000 fr.
Tome III broché	2.700 fr.
cartonné	3.000 fr.
Terroine : *La synthèse protéique*	3.200 fr.
Vacher : *Techniques physiques de microanalyse biochimique*	400 fr.

III. COLLOQUES INTERNATIONAUX

II.	Hauts polymères	400 fr.
III.	Spectres moléculaires	750 fr.
V.	Échanges isotopiques et structure moléculaire	700 fr.
XX.	La combustion du carbone	1.800 fr.
XXXVII.	Les machines à calculer et la pensée humaine	2.000 fr.
XXXVIII.	Particules fondamentales et noyaux	1.800 fr.
XXXIX.	Électrolyse	1.500 fr.
LIII.	Étude des molécules d'eau dans les solides par les ondes électromagnétiques	1.800 fr.
LIV.	Rôle du cortège électronique dans les phénomènes radioactifs	en préparation
LVI.	La chimie et la physicochimie des réactions d'hydroxycarbonylation	en préparation

IV. COLLOQUES NATIONAUX

II.	Atomes et molécules pour études radioélectriques	300 fr.
X.	La structure chimique des protéines	500 fr.
X.	La chimie des hautes températures	en préparation

V. LES LABORATOIRES DU CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

Centre d'Études de Chimie Métallurgique	600 fr.
Le Laboratoire souterrain de Moulis	230 fr.

VENTE : Service des Publications du Centre National de la Recherche Scientifique, 13, quai Anatole-France, Paris (VIIe)-C.C.P. : Paris 9061-11. Téléphone : INValides 45-95.

Le Gérant : M. CHATELET.

Hermann et Cie, Paris — Nicola Zanichelli, Bologna — Atlas Publ. et Distr. C°., Ltd London — Stechert-Hafner Inc., New-York — H. Bouvier u. C°., Bonn a/R. — Friedr. Kilian's Nachfolger, Budapest — F. Rouge et Cie, Lausanne — J. Villegas, Madrid — F. Machado et Cia, Porto — The Mazuren C°., Tokyo.

"SCIENTIA"

REVUE INTERNATIONALE
DE SYNTHÈSE SCIENTIFIQUE
UNE REVUE QUI TRAITE TOUTES LES SCIENCES
(1955 — 49e année)

Directeur : P. BONETTI

« Comité Scientifique : G. ABETTI — R. ALMAGIÀ » — G. COLONNETTI — A. CHIGI — F. GIORDANI — G. GOLA — M. CORTANI — G. LEVI DELLA VIDA — G. MONTALENTI — A. NICEFORO — E. PERSICO — M. PONZO — P. RONDONI — F. SEVERI

« SCIENTIA » est la seule Revue de son genre qui ait une diffusion mondiale, traite les problèmes les plus récents et les plus fondamentaux de chaque branche du savoir, puisse se flatter d'avoir parmi ses collaborateurs les savants les plus illustres du monde entier, publie les articles dans la langue originale de leurs Auteurs (français, italien, anglais, allemand, espagnol). Chaque fascicule contient en Supplément la traduction française intégrale de tous les articles publiés dans le texte dans une langue autre que le français. C'est pourquoi « SCIENTIA » offre le plus grand intérêt à tous ceux qui, dans tous les Pays, recherchent le Savoir. Des renseignements, prospectus et un fascicule gratuit ancien vous seront expédiés contre envoi à

« SCIENTIA » — ASSO (Como, Italie)

de 100 fr. (ou somme équivalente en autre monnaie), en timbres-poste de votre Pays, préférablement de la poste aérienne pour remboursement des frais d'expédition et d'affranchissement.

Pour un fascicule de l'année en cours, veuillez envoyer F. F. 450, qui seront déduits du prix de l'abonnement.

Abonnements : U. S. Dollars 12 (ou somme équivalente en fr. français).

Fondé en 1903 par H. KAYSER, E. ENGLISH et K. SCHAUM, le " **Zeitchrift für wissentschaftliche Photographie Photophysik und Photochemie** ", édité par le Dr ARENS, DESSAU, avec le concours des Professeurs FRIESER et STENGER, est le premier périodique allemand qui ait traité ces questions. Il a apporté avant tout une contribution essentielle au développement du domaine de la spectroscopie.

Cette année paraît le volume 50 qui, pour le jubilé du Journal, contient 34 travaux originaux de personnalités scientifiques allemandes et étrangères.

SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

Reconnue d'Utilité Publique par décret du 9 Août 1937

BULLETIN D'ADHESION

à renvoyer au Secrétaire Général, G. EMSCHWILLER
École supérieure de Physique et de Chimie, 10, rue Vauquelin, Paris Ve

---

Je demande mon admission au titre de Membre de la Société de Chimie Physique, avec abonnement au Journal de Chimie Physique

Nom du Demandeur : ....

Prénom : ....

Titres ou Profession : ....

....

Adresse : ....

A ...., *le* 19

MM. ....

consentent à présenter ma candidature.

Signature du demandeur : ....

Signature des parrains : ....

....

CHARTRES IMPRIMERIE DURAND. — Dépôt légal N° 2392. — Le Gérant : M. BLIN.

LE CENTRE DE DOCUMENTATION DU CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

publie mensuellement un « BULLETIN ANALYTIQUE » dans lequel sont signalés par de courts extraits par matières tous les travaux scientifiques, techniques et philosophiques publiés dans le monde entier.

Cette revue bibliographique mensuelle, l'une des plus importantes du monde puisqu'elle signale, chaque année, plus de 100.000 articles et mémoires, est scindée en trois parties :

— la première, consacrée aux sciences physico-chimiques et aux techniques connexes;
— la seconde, aux sciences biologiques, à l'agriculture et aux industries alimentaires;
— la troisième, à la philosophie. (Cette dernière partie paraît trimestriellement.)

Des TIRAGES A PART sont mis, en outre, à la disposition des spécialistes.

Le CENTRE DE DOCUMENTATION du C. N. R. S. fournit également la reproduction photographique sur MICROFILM ou sur PAPIER des articles signalés dans le « BULLETIN ANALYTIQUE » ou des articles dont la référence bibliographique précise lui est fournie.

Depuis le 1er juillet 1954, le CENTRE DE DOCUMENTATION du C. N. R. S. livre également chaque mois, sur microfilm une « REVUE DES SOMMAIRES DES PRINCIPAUX PÉRIODIQUES SCIENTIFIQUES ET TECHNIQUES ».

Une liste des 250 revues photographiées est communiquée sur demande.

Cette revue s'adresse particulièrement aux chercheurs, ingénieurs, techniciens, aux établissements désirant une information extrêmement rapide.

BULLETIN ANALYTIQUE.

ABONNEMENT ANNUEL
(Y compris table générale des auteurs)

	France	*Etranger*
1re partie. — Mathématiques, Physique, Chimie, Sciences de l'Ingénieur	6.000 fr.	7.000 fr.
2e partie. — Biologie, Physiologie, Zoologie, Agriculture	6.000 fr.	7.000 fr.
3e partie. — Philosophie	2.500 fr.	3.000 fr.

TIRAGES A PART

1re PARTIE :		
Section I. — MATHÉMATIQUES PURES ET APPLIQUÉES — MÉCANIQUE — PHYSIQUE MATHÉMATIQUES	1.050 fr.	1.300 fr.
Section II. — ASTRONOMIE ET ASTROPHYSIQUE — PHYSIQUE DU GLOBE	1.350 fr.	1.600 fr.
Section III. — GÉNÉRALITÉS SUR LA PHYSIQUE — ACOUSTIQUE — THERMODYNAMIQUE — CHALEUR — OPTIQUE — ÉLECTRICITÉ ET MAGNÉTISME	1.800 fr.	2.000 fr.
Section IV. — PHYSIQUE CORPUSCULAIRE — STRUCTURE DE LA MATIÈRE	900 fr.	1.150 fr.
Section V. — CHIMIE GÉNÉRALE ET CHIMIE PHYSIQUE	900 fr.	1.150 fr.
Section VI. — CHIMIE MINÉRALE — CHIMIE ORGANIQUE — CHIMIE APPLIQUÉE — MÉTALLURGIE	3.300 fr.	3.675 fr.
Section VII. — SCIENCES DE L'INGÉNIEUR	2.250 fr.	2.500 fr.
Section VIII. — MINÉRALOGIE — PÉTROGRAPHIE — GÉOLOGIE — PALÉONTOLOGIE	1.050 fr.	1.300 fr.
2e PARTIE :		
Section IX. — BIOCHIMIE — BIOPHYSIQUE — SCIENCES PHARMACOLOGIQUES — TOXICOLOGIE	1.800 fr.	2.000 fr.
Section X. — MICROBIOLOGIE — VIRUS ET BACTÉRIOPHAGES — IMMUNOLOGIE	1.200 fr.	1.325 fr.
Section XI. — BIOLOGIE ANIMALE — GÉNÉTIQUE — BIOLOGIE VÉGÉTALE	3.300 fr.	3.675 fr.
Section XII. — AGRICULTURE — ALIMENTS ET INDUSTRIES ALIMENTAIRES	1.050 fr.	1.300 fr.
3e PARTIE		
SOCIOLOGIE	1.000 fr.	1.200 fr.

N.B. — Les abonnés aux TIRAGES A PART de la première ou deuxième partie du Bulletin Analytique peuvent recevoir la TABLE GÉNÉRALE DES AUTEURS aux conditions suivantes :

	France	*Etranger*
Première Partie	600 fr.	700 fr.
Deuxième Partie	600 fr.	700 fr.

REVUE DES SOMMAIRES DES PRINCIPAUX PÉRIODIQUES SCIENTIFIQUES ET TECHNIQUES

	France	*Etranger*
ABONNEMENT ANNUEL	6.000 fr.	7.000 fr.

S'adresser au Secrétariat du CENTRE DE DOCUMENTATION DU C. N. R. S., 16, rue Pierre-Curie, Paris (5e). — C.C.P. Paris 9131-62